

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-166478

(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.Cl. G03F 7/039

C08L 25/18

C08L 33/06

H01L 21/027

(21)Application number : 11-344910 (71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 03.12.1999 (72)Inventor : NISHIMURA YUKIO

KOBAYASHI HIDEKAZU

SHIOTANI TAKEO

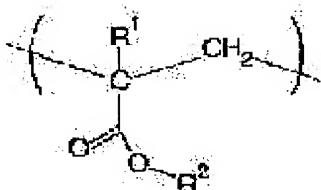
SHIMOKAWA TSUTOMU

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation sensitive resin composition useful as an excellent chemical amplification type resist which prevents a change of the line width of a resist pattern and the formation of T shape due to the time elapsed from exposure until heating after exposure [post-exposure delay(PED)], is not affected by a stationary wave due to reflection from a substrate and can be applied even in a very small pattern size.

SOLUTION: The radiation sensitive resin composition contains (A) a copolymer containing repeating units of formula 1 (where R1 is H or methyl; and R2 is an acid releasable



(1)

$\geq 11C$ alicyclic alkyl having a tertiary carbon atom> and repeating units derived from hydroxystyrenes and (B) a radiation sensitive acid generating agent.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

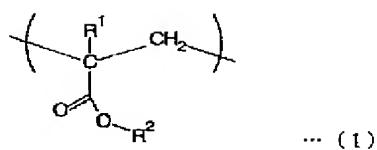
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

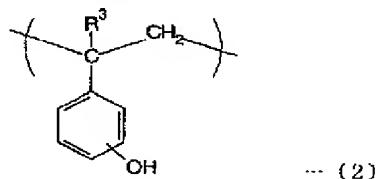
[Claim 1](A) a following formula (1)

[Formula 1]



the repeating unit come out of and expressed and following formula (2) which R¹ is a hydrogen atom or a methyl group, and are with a carbon numbers of 11 or more which R² has the 3rd class carbon atom, and are acid desorption nature alicyclic alkyl groups here

[Formula 2]



a radiation-sensitive resin composition, wherein R³ contains the copolymer and (B) radiation-sensitive acid generator which come out and contain the repeating unit which is a hydrogen atom or a methyl group, and which is expressed here.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a radiation-sensitive resin composition. It is related with a radiation-sensitive resin composition useful to micro processing using various kinds of radiation like X-rays, such as charged particle beams, such as an electron beam besides the far ultraviolet ray represented by KrF, ArF excimer laser, etc., and a synchrotron radiation line, especially in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] As resist suitable for X-rays, such as charged particle beams, such as far ultraviolet rays, such as a KrF excimer laser, and an electron beam, and a synchrotron radiation line, The radiation-sensitive acid generator which generates acid by the exposure (henceforth "exposure") of radiation is used, and the "chemical amplification type resist" which raised the sensitivity of resist by the catalysis of the acid is proposed. Although the point of the line width of a resist pattern changing or becoming T mold configuration as a problem peculiar to such

chemical amplification type resist conventionally by the length soaking time (henceforth "PED") from exposure to the heat-treatment after exposure was pointed out, Continue till recent years and A hydroxystyrene system repeating unit, (meta-) the chemical amplification type radiation-sensitive resin composition (refer to JP,7-209868,A) using the polymer which consists of a repeating unit to which the solubility of the polymer to the alkali developing solution after the repeating unit which consists of acrylic acid t-butyl, and exposure is reduced — including, The chemical amplification type resist which can be equal to application to device fabrication has been proposed variously. However, contrast sufficient in the deprotection groups (t-butyl protective group etc.) generally used in chemical amplification type resist in connection with the minuteness making of the present device cannot be revealed, but it has become difficult to apply to the device fabrication of more detailed pattern size than now.

[0003]

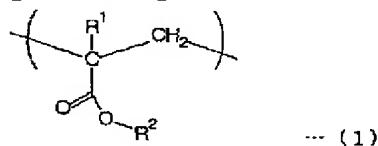
[Problem(s) to be Solved by the Invention]In view of said situation in conventional technology, a resist pattern does not produce change of line width by PED, or the purpose of this invention does not become T mold configuration, And there is also no influence of the standing wave by the reflection from a substrate, and it is in providing a radiation-sensitive resin composition useful as outstanding chemical amplification type resist which becomes applicable also in overly detailed pattern size. Other purposes of this invention are to provide the radiation-sensitive resin composition which is high sensitivity (low exposure energy quantity), and was excellent in resolution performance to various kinds of radiation like X-rays, such as charged particle beams, such as far ultraviolet rays, such as KrF and an ArF excimer laser, and an electron beam, and a synchrotron radiation line. The purpose and advantage of further others of this invention will become clear from the following explanation.

[0004]

[Means for Solving the Problem]According to this invention, the above-mentioned purpose and an advantage of this invention are the (A) following formulas (1).

[0005]

[Formula 3]

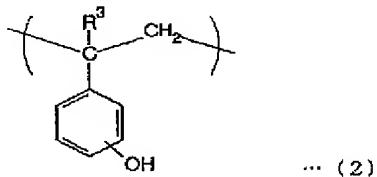


[0006]the repeating unit come out of and expressed and following formula (2) which R¹

is a hydrogen atom or a methyl group, and are with a carbon numbers of 11 or more which R² has the 3rd class carbon atom, and are acid desorption nature alicyclic alkyl groups here

[0007]

[Formula 4]



R³ is a hydrogen atom or a methyl group here, [0008]It is attained by the radiation-sensitive resin composition containing the copolymer and (B) radiation-sensitive acid generator which come out and contain the repeating unit expressed.

[0009]Hereafter, this invention is explained in detail.

(A) The (A) ingredient in copolymer this invention consists of a copolymer (henceforth "(A) copolymer") containing said repeating unit (1) and said repeating unit (2). In the formula (1) showing a repeating unit (1), have the 3rd class carbon atom of R², and as a with a carbon numbers of 11 or more which are acid desorption nature alicyclic alkyl group, For example, a 2-methyl-2-adamanthyl group, a 2-ethyl-2-adamanthyl group, A 2-n-propyl-2-adamanthyl group, a 2-isopropyl-2-adamanthyl group, 2-methyl-2-tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] dodecyl, 2-ethyl-2-tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] dodecyl, etc. can be mentioned. A 2-alkyl 2-adamanthyl group is especially preferred.

[0010]Especially as R², a 2-methyl-2-adamanthyl group is preferred. As for the above-mentioned alicyclic alkyl group, when it is necessary to have the character from which it can be desorbed with acid generated from a radiation-sensitive acid generator and ****s, it is preferred that structure of a desorption portion takes the planar structure. (A) Content of a repeating unit (1) in a copolymer is 5 to 45 % of the weight still more preferably 50 or less % of the weight more preferably 60 or less % of the weight. Especially as a formula (2) showing a repeating unit (2), a unit originating in p-hydroxystyrene etc. is preferred.

[0011](A) Content of a repeating unit (2) in a copolymer is 45 to 90 % of the weight still more preferably 40% of the weight or more more preferably 30% of the weight or more. (A) In a copolymer, a repeating unit (1) and a repeating unit (2) can be independent respectively, or can exist two or more sorts. (A) -- the copolymer can also have one or more sorts of repeating units (the following -- " -- others -- it is called repeating

unit") other than a repeating unit (1) and a repeating unit (2).

[0012]As a monomer which gives other repeating units, for example Styrene, alpha-methylstyrene, o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, o-methoxy styrene, m-methoxy styrene, p-methoxy styrene, o-t-butoxystyrene, Vinyl aromatic compound;p-(1-methoxyethoxy) styrene, such as m-t-butoxystyrene and p-t-butoxystyrene, p-(1-ethoxyethoxy) styrene, p-(1-n-propoxyethoxy) styrene, p-(1-i-propoxyethoxy) styrene, p-(1-n-butoxyethoxy) styrene, p-(1-t-butoxyethoxy) styrene, p-(1-n-pentyloxy ethoxy) styrene, p-(1-n-hexyloxy ethoxy) styrene, p-(1-cyclopentyl oxyethoxy) styrene, p-(1-cyclohexyl oxyethoxy) styrene, p-(1-benzyloxy ethoxy) styrene, p-[1-(1'-naphthyl methoxy) ethoxy] styrene,

[0013]p-(1-methoxy propoxy) styrene, p-(1-ethoxypropoxy) styrene, p-(1-n-propoxypropoxy) styrene, p-(1-i-propoxypropoxy) styrene, p-(1-n-butoxypropoxy) styrene, p-(1-t-butoxypropoxy) styrene, p-(1-n-pentyloxy propoxy) styrene, p-(1-n-hexyloxy propoxy) styrene, p-(1-cyclopentyloxy propoxy) styrene, p-(1-cyclohexyloxy propoxy) styrene, p-(1-benzyloxy propoxy) styrene, p-[1-(1'-naphthyl methoxy) propoxy] styrene, p-(1-methoxy butoxy) styrene, p-(1-ethoxybutoxy) styrene, p-(1-n-propoxybutoxy) styrene, p-(1-i-propoxybutoxy) styrene, p-(1-n-butoxybutoxy) styrene, p-(1-t-butoxybutoxy) styrene, p-(1-n-pentyloxy butoxy) styrene, p-(1-n-hexyloxy butoxy) styrene, p-(1-cyclopentyloxy butoxy) styrene, p-(1-cyclohexyloxy butoxy) styrene, p-(1-benzyloxy butoxy) styrene, p-[1-(1'-naphthyl methoxy) butoxy] styrene,

[0014]p-(1-methoxy-2-methylpropoxy) styrene, p-(1-ethoxy-2-methylpropoxy) styrene, p-(1-n-propoxy-2-methylpropoxy) styrene, p-(1-i-propoxy-2-methylpropoxy) styrene, p-(1-n-butoxy-2-methylpropoxy) styrene, p-(1-t-butoxy-2-methylpropoxy) styrene, p-(1-n-hexyloxy 2-methylpropoxy) styrene, p-(1-cyclopentyloxy 2-methylpropoxy) styrene, p-(1-benzyloxy 2-methylpropoxy) styrene, p-[1-(1'-naphthyl methoxy)-2-methylpropoxy] styrene, [0015]p-(1-methoxy pentyloxy) styrene, p-(1-ethoxy pentyloxy) styrene, p-(1-n-propoxy pentyloxy) styrene, p-(1-i-propoxy pentyloxy) styrene, p-(1-n-butoxy pentyloxy) styrene, p-(1-t-butoxy pentyloxy) styrene, p-(1-n-pentyloxy pentyloxy) styrene, p-(1-n-hexyloxy pentyloxy) styrene, p-(1-cyclopentyloxy pentyloxy) styrene, p-(1-benzyloxy pentyloxy) styrene, p-[1-(1'-naphthyl methoxy) pentyloxy] styrene,

[0016]p-(1-methoxy-2,2-dimethylpropoxy) styrene, p-(1-ethoxy-2,2-dimethylpropoxy) styrene, p-(1-n-propoxy-2,2-dimethylpropoxy)

styrene, p-(1-i-propoxy-2,2-dimethylpropoxy) styrene,
p-(1-n-butoxy-2,2-dimethylpropoxy) styrene, p-(1-t-butoxy-2,2-dimethylpropoxy)
styrene, p-(1-n-pentyloxy 2,2-dimethylpropoxy) styrene, p-(1-n-hexyloxy
2,2-dimethylpropoxy) styrene, p-(1-cyclopentyloxy 2,2-dimethylpropoxy) styrene,
p-(1-cyclohexyloxy 2,2-dimethylpropoxy) styrene, p-(1-benzyloxy
2,2-dimethylpropoxy) styrene, p-[1-(1'-naphthyl methoxy)-2,2-dimethylpropoxy]
styrene, p-(1-methyl-1-methoxyethoxy) styrene, p-(1-methyl-1-ethoxyethoxy)
styrene, p-(1-methyl-1-n-propoxyethoxy) styrene, p-(1-methyl-1-i-propoxyethoxy)
styrene, p-(1-methyl-1-n-butoxyethoxy) styrene, p-(1-methyl-1-t-butoxyethoxy)
styrene, p-(1-methyl-1-n-pentyloxy ethoxy) styrene, p-(1-methyl-1-n-hexyloxy
ethoxy) styrene, p-(1-methyl-1-cyclopentyl oxyethoxy) styrene,
p-(1-methyl-1-cyclohexyl oxyethoxy) styrene, p-(1-methyl-1-benzyloxy ethoxy)
styrene, p-[1-methyl-1-(1'-naphthyl methoxy) ethoxy] styrene,
[0017]p-(1-methyl-1-methoxy propoxy) styrene, p-(1-methyl-1-ethoxypropoxy)
styrene, p-(1-methyl-1-n-propoxypropoxy) styrene,
p-(1-methyl-1-i-propoxypropoxy) styrene, p-(1-methyl-1-n-butoxypropoxy) styrene,
p-(1-methyl-1-t-butoxypropoxy) styrene, p-(1-methyl-1-n-pentyloxy propoxy)
styrene, p-(1-methyl-1-n-hexyloxy propoxy) styrene,
p-(1-methyl-1-cyclopentyloxy propoxy) styrene, p-(1-methyl-1-cyclohexyloxy
propoxy) styrene, p-(1-methyl-1-benzyloxy propoxy) styrene,
p-[1-methyl-1-(1'-naphthyl methoxy) propoxy] styrene,
[0018]p-(1-methyl-1-methoxy butoxy) styrene, p-(1-methyl-1-ethoxybutoxy)
styrene, p-(1-methyl-1-n-propoxybutoxy) styrene, p-(1-methyl-1-i-propoxybutoxy)
styrene, p-(1-methyl-1-n-butoxybutoxy) styrene, p-(1-methyl-1-t-butoxybutoxy)
styrene, p-(1-methyl-1-n-pentyloxy butoxy) styrene, p-(1-methyl-1-n-hexyloxy
butoxy) styrene, p-(1-methyl-1-cyclopentyloxy butoxy) styrene,
p-(1-methyl-1-cyclohexyloxy butoxy) styrene, p-(1-methyl-1-benzyloxy butoxy)
styrene, p-[1-methyl-1-(1'-naphthyl methoxy) butoxy] styrene,
[0019]p-(1-methyl-1-methoxy-2-methylpropoxy) styrene,
p-(1-methyl-1-ethoxy-2-methylpropoxy) styrene,
p-(1-methyl-1-n-propoxy-2-methylpropoxy) styrene,
p-(1-methyl-1-i-propoxy-2-methylpropoxy) styrene,
p-(1-methyl-1-n-butoxy-2-methylpropoxy) styrene,
p-(1-methyl-1-t-butoxy-2-methylpropoxy) styrene, p-(1-methyl-1-n-pentyloxy
2-methylpropoxy) styrene, p-(1-methyl-1-n-hexyloxy 2-methylpropoxy) styrene,
p-(1-methyl-1-cyclopentyloxy 2-methylpropoxy) styrene,

p-(1-methyl-1-cyclohexyloxy 2-methylpropoxy) styrene, p-(1-methyl-1-benzyloxy 2-methylpropoxy) styrene, p-[1-methyl-1-(1'-naphthyl methoxy)-2-methylpropoxy} styrene, [0020]p-(1-methyl-1-methoxy pentyloxy) styrene, p-(1-methyl-1-ethoxy pentyloxy) styrene, p-(1-methyl-1-n-propoxy pentyloxy) styrene, p-(1-methyl-1-i-propoxy pentyloxy) styrene, p-(1-methyl-1-n-butoxy pentyloxy) styrene, p-(1-methyl-1-t-butoxy pentyloxy) styrene, p-(1-methyl-1-n-pentyloxy pentyloxy) styrene, p-(1-methyl-1-n-hexyloxy pentyloxy) styrene, p-(1-methyl-1-cyclopentyloxy pentyloxy) styrene, p-(1-methyl-1-cyclohexyloxy pentyloxy) styrene, p-(1-methyl-1-benzyloxy pentyloxy) styrene, p-[1-methyl-1-(1'-naphthyl methoxy) pentyloxy} styrene, [0021]p-(1-methyl-1-methoxy-2,2-dimethylpropoxy) styrene, p-(1-methyl-1-ethoxy-2,2-dimethylpropoxy) styrene, p-(1-methyl-1-n-propoxy-2,2-dimethylpropoxy) styrene, p-(1-methyl-1-i-propoxy-2,2-dimethylpropoxy) styrene, p-(1-methyl-1-n-butoxy-2,2-dimethylpropoxy) styrene, p-(1-methyl-1-t-butoxy-2,2-dimethylpropoxy) styrene, p-(1-methyl-1-n-pentyloxy 2,2-dimethylpropoxy) styrene, p-(1-methyl-1-n-hexyloxy 2,2-dimethylpropoxy) styrene, p-(1-methyl-1-cyclopentyloxy 2,2-dimethylpropoxy) styrene, p-(1-methyl-1-cyclohexyloxy 2,2-dimethylpropoxy) styrene, p-(1-methyl-1-benzyloxy 2,2-dimethylpropoxy) styrene, p-[1-methyl-1-(1'-naphthyl methoxy)-2,2-dimethylpropoxy} styrene, [0022]Methoxycarbonyloxy styrene, ethoxycarbonyloxy styrene, n-propyloxy carbonyloxy styrene, i-propyloxy carbonyloxy styrene, n-butoxycarbonyloxy styrene, i-butoxycarbonyloxy styrene, t-butoxycarbonyloxy styrene, cyclohexyloxy carbonyloxy styrene, Carbomethoxy methoxy styrene, ethoxycarbonyl methoxy styrene, n-propyloxy carbonyl methoxy styrene, i-propyloxy carbonyl methoxy styrene, n-butoxycarbonyl methoxy styrene, i-butoxycarbonyl methoxy styrene, t-butoxycarbo NIRUMETOKISHI styrene, cyclohexyloxy carbonyl methoxy styrene, [0023](Meta) Acrylic acid, maleic acid, fumaric acid, crotonic acid, mesaconic acid, Unsaturated carboxylic acid or those acid anhydrides, such as citraconic acid, itaconic acid, a maleic anhydride, and anhydrous citraconic acid; Methyl ester of said unsaturated carboxylic acid, Ethyl ester, n-propyl ester, i-propyl ester, n-butylester, i-butylester, sec-butylester, t-butylester, n-amyl ester, n-hexyl ester, cyclohexyl ester, 2-hydroxy ethyl ester, 2-hydroxy propyl ester, 3-hydroxy propyl ester, 2,2-dimethyl- 3-hydroxy propyl ester, Ester species, such as benzyl ester, isoboronyl ester, tricyclo deca nil ester, and 1-adamanthyl ester; (meta) unsaturated nitrile, such as acrylonitrile, mallein nitrile, fumaronitrile, mesa

KONNITORIRU, SHITORAKONNITORIRU, and ITAKON nitril; [0024](Meta) Acrylamide, croton amide, mallein amide, fumaramide, Unsaturated amide, such as mesa KONAMIDO, SHITORAKONAMIDO, and ITAKON amide; Maleimide, Unsaturation imide, such as N-phenylmaleimide and N-cyclohexylmaleimide; Bicyclo[2.2.1]hept 2-ene (norbornene), Tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] dodec-3-ene, Cyclobutene, cyclopentene, cyclooctane, a dicyclopentadiene, A compound which has alicyclic skeletons, such as tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] decene; (meta) Unsaturation alcohols, such as allyl alcohol, N-vinylaniline, vinylpyridine, N-vinyl-epsilon caprolactam, N-vinyl pyrrolidone, N-vinylimidazole, N-vinylcarbazole, etc. can be mentioned.

[0025]Styrene among these monofunctional nature monomers, p-t-butoxystyrene, t-butyl (meta) acrylate, p-(1-methoxyethoxy) styrene, p-(1-ethoxyethoxy) styrene, p-(1-benzyloxy ethoxy) styrene, p-[1-(1'-naphthyl methoxy) ethoxy} styrene, p-(1-methyl-1-methoxyethoxy) styrene, p-(1-methoxy propoxy) styrene, p-(1-ethoxypropoxy) styrene, p-(1-benzyloxy propoxy) styrene, p-[1-(1'-naphthyl methoxy) propoxy} styrene, p-(1-cyclohexyl oxyethoxy) styrene, etc. are preferred. (A) Content of other repeating units in a copolymer is 5 to 35 % of the weight more preferably 40 or less % of the weight.

[0026]The above-mentioned (A) copolymer can contain one or more sorts of polyfunctional monomers which have two or more polymerization nature unsaturation groups in a molecule as other repeating units apart from these repeating units. As a polyfunctional monomer which has two or more polymerization nature unsaturation groups in a molecule, For example, polyhydric alcohol more than divalent, polyetherdiol, In molecules, such as polyesterdiol, two or more hydroxyl groups. Ester species of a compound and acrylic acid (meta) which it has; The condensates of a compound and acrylic acid (meta) which have two or more amino groups can be mentioned into an addition; molecule of a compound and acrylic acid (meta) which have two or more epoxy groups in a molecule represented by epoxy resin, Specifically Ethylene glycol di(metha)acrylate, diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Triethylene glycol di(metha)acrylate, propyleneglycol di(meth) acrylate, Dipropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Tori propyleneglycol di(meth) acrylate, 1, 4-butanediol di(metha)acrylate, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, pentaerythritol tetra (meta) acrylate, tricyclodecane dimetha- NORUJI (meta) acrylate, The 2,5-dimethyl- 2, 5-hexanediol di(metha)acrylate, Alkylene glycol (poly) (derivative) di(meth)acrylate, such as di(meth)acrylate of an ethylene glycol addition of bisphenol A besides

N,N'-methylenebis (meta) acrylamide, or a propylglycol addition. Epoxy (meta) acrylate, such as acrylic acid (meta) 2 addition of bisphenol A diglycidyl ether, can be mentioned.

[0027] Among these polyfunctional monomers, especially Ethylene glycol di(metha)acrylate, Tricyclodecane dimetha- NORUJI (meta) acrylate, 2,5-dimethyl-2,5-hexanediol di(metha)acrylate, acrylic acid (meta) 2 addition of bisphenol A diglycidyl ether, etc. are preferred. As a monomer which gives other repeating units, by using a polyfunctional monomer, into the (A) copolymer, the moderate structure of cross linkage can be introduced, the motility of a polymer chain can be reduced, heat modification can be controlled by that cause, and heat resistance etc. can be improved. When the structure of cross linkage introduced by polyfunctional monomer has acid dissociation nature, As a result of a molecular weight fall by exposure becoming large and a dissolution rate difference over a developing solution of an exposure part and an unexposed part increasing compared with a case where neither a case of straight-chain-shape resin nor the structure of cross linkage has acid dissociation nature, resolution can also be raised more. Content in the (A) copolymer of a polyfunctional monomer is 1 to 7 % of the weight more preferably 10 or less % of the weight.

[0028](A) A copolymer can be manufactured, for example by methods, such as the following (b) – (**).

(**) Acetoxystyrene and a repeating unit (1) with a monomer corresponding to other repeating units by a case. For example, a method of using a basic catalyst, hydrolyzing and/or carrying out solvolysis and manufacturing an acetyl group in a copolymer selectively, after selecting a radical polymerization initiator suitably and carrying out copolymerization by proper methods, such as mass polymerization, solution polymerization, a precipitate polymerization, an emulsion polymerization, suspension polymerization, and massive-suspension polymerization.

[0029](**) t-butoxystyrene and a repeating unit (1) with a monomer corresponding to other repeating units by a case. Select a radical polymerization initiator suitably and For example, mass polymerization, solution polymerization, How to use an acid catalyst, to hydrolyze and/or carry out solvolysis and to manufacture t-butyl group in a copolymer on the whole or selectively after carrying out copolymerization by proper methods, such as a precipitate polymerization, an emulsion polymerization, suspension polymerization, and massive-suspension polymerization, or carrying out living anionic polymerization.

[0030](**) How to select a radical polymerization initiator suitably by a case, for

example with a monomer corresponding to other repeating units for a repeating unit (1) and a repeating unit (2), and to manufacture proper methods, such as mass polymerization, solution polymerization, a precipitate polymerization, an emulsion polymerization, suspension polymerization, and massive-suspension polymerization.

[0031](A) The polystyrene equivalent weight average molecular weight (henceforth "Mw") by a gel permeation chromatography (GPC) of a copolymer is as follows. it does not have the structure of cross linkage by a polyfunctional monomer — Mw of the (A) copolymer — desirable — 1,000–100,000 — more — desirable — 3,000–40,000 — it is 3,000–30,000 still more preferably. In this case, when there is a tendency for sensitivity as resist and heat resistance to fall that Mw of a copolymer (A) is less than 1,000 and 100,000 is exceeded on the other hand, there is a tendency for solubility over a developing solution to fall.

[0032]A polystyrene conversion number average molecular weight by Mw and a gel permeation chromatography (GPC) without the structure of cross linkage by a polyfunctional monomer of the (A) copolymer. (it is hereafter called "Mn") — a ratio (Mw/Mn) — desirable — 1.0–5.0 — more — desirable — 1.0–4.0 — it is 1.0–3.0 still more preferably. Mw of the (A) copolymer which has the structure of cross linkage by a polyfunctional monomer — desirable — 3,000–500,000 — more — desirable — 5,000–400,000 — it is 8,000–300,000 still more preferably. In this case, when there is a tendency for sensitivity as resist and heat resistance to fall that Mw of the (A) copolymer is less than 3,000 and 500,000 is exceeded on the other hand, development nature as resist is reduced and there is a tendency which promotes a developing defect. Mw/Mn of the (A) copolymer which has the structure of cross linkage by a polyfunctional monomer — desirable — 1.5–20.0 — it is 1.5–15.0 more preferably.

[0033](B) (B) radiation-sensitive acid generator (henceforth an "acid generator") used in radiation-sensitive acid generator this invention consists of a compound which generates acid by exposure. As such an acid generator, ** onium salt, ** sulfone compounds, ** sulfonic acid ester compound, ** sulfonimide compound, ** disulfonyldiazomethane compound, ** disulfonyl methane compound, etc. can be mentioned. An example of these acid generators is shown below.

[0034]** Onium salt : as onium salt, iodonium salt, sulfonium salt, phosphonium salt, diazonium salt, ammonium salt, pyridinium salt, etc. can be mentioned, for example. As an example of an onium salt compound, bis(4-t-butylphenyl)iodonium nonafluorobutane sulfonate, Bis(4-t-butylphenyl)iodonium trifluoro methanesulfonate, Bis(4-t-butylphenyl)iodonium perfluorooctanesulfonate, Bis(4-t-butylphenyl)iodonium pyrene sulfonate, Bis(4-t-butylphenyl)iodonium

dodecylbenzene sulfonate, Bis(4-t-butylphenyl)iodonium p-toluene sulfonate, Bis(4-t-butylphenyl)iodonium benzene sulfonate, Bis(4-t-butylphenyl)iodonium 10-camphor sulfonate, Bis(4-t-butylphenyl)iodonium octane sulfonate, Bis(4-t-butylphenyl)iodonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, bis(4-t-butylphenyl)iodonium perfluoro benzene sulfonate, [0035]Diphenyliodonium nonafluorobutane sulfonate, diphenyliodonium trifluoro methanesulfonate, Diphenyliodonium perfluoroctanesulfonate, diphenyliodonium pyrene sulfonate, Diphenyliodonium dodecylbenzene sulfonate, diphenyliodonium p-toluene sulfonate, Diphenyliodonium benzene sulfonate, diphenyliodonium 10-camphor sulfonate, Diphenyliodonium octane sulfonate, diphenyliodonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, diphenyliodonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, diphenyliodonium perfluoro benzene sulfonate, [0036]JI (p-tolyl) iodonium nonafluorobutane sulfonate, JI (p-tolyl) iodonium trifluoro methanesulfonate, JI (p-tolyl) iodonium perfluoroctanesulfonate, JI (p-tolyl) iodonium pyrene sulfonate, JI (p-tolyl) iodonium dodecylbenzene sulfonate, JI (p-tolyl) iodonium p-toluene sulfonate, JI (p-tolyl) iodonium benzene sulfonate, JI (p-tolyl) iodonium 10-camphor sulfonate, JI (p-tolyl) iodonium octane sulfonate, JI (p-tolyl) iodonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, JI (p-tolyl) iodonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, JI (p-tolyl) iodonium perfluoro benzene sulfonate, [0037]JI (3,4-dimethylphenyl) iodonium nonafluorobutane sulfonate, JI (3,4-dimethylphenyl) iodonium trifluoro methanesulfonate, JI (3,4-dimethylphenyl) iodonium perfluoroctanesulfonate, JI (3,4-dimethylphenyl) iodonium pyrene sulfonate, JI (3,4-dimethylphenyl) iodonium dodecylbenzene sulfonate, JI (3,4-dimethylphenyl) iodonium p-toluene sulfonate, JI (3,4-dimethylphenyl) iodonium benzene sulfonate, JI (3,4-dimethylphenyl) iodonium 10-camphor sulfonate, JI (3,4-dimethylphenyl) iodonium octane sulfonate, JI (3,4-dimethylphenyl) iodonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, JI (3,4-dimethylphenyl) iodonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, JI (3,4-dimethylphenyl) iodonium perfluoro benzene sulfonate, [0038]p-nitrophenyl phenyliodonium nonafluorobutane sulfonate, p-nitrophenyl phenyliodonium trifluoro methanesulfonate, p-nitrophenyl phenyliodonium perfluoroctanesulfonate, p-nitrophenyl phenyliodonium pyrene sulfonate, p-nitrophenyl phenyliodonium dodecylbenzene sulfonate, p-nitrophenyl phenyliodonium p-toluene sulfonate, p-nitrophenyl phenyliodonium benzene sulfonate, p-nitrophenyl phenyliodonium 10-camphor sulfonate, p-nitrophenyl phenyliodonium octane sulfonate, p-nitrophenyl phenyliodonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, p-nitrophenyl phenyliodonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, p-nitrophenyl

phenyliodonium perfluoro benzene sulfonate, [0039]JI (m-nitrophenyl) iodonium nonafluorobutane sulfonate, JI (m-nitrophenyl) iodonium trifluoro methanesulfonate, JI (m-nitrophenyl) iodonium perfluoroctanesulfonate, JI (m-nitrophenyl) iodonium pyrene sulfonate, JI (m-nitrophenyl) iodonium dodecylbenzene sulfonate, JI (m-nitrophenyl) iodonium p-toluene sulfonate, JI (m-nitrophenyl) iodonium benzene sulfonate, JI (m-nitrophenyl) iodonium 10-camphor sulfonate, JI (m-nitrophenyl) iodonium octane sulfonate, JI (m-nitrophenyl) iodonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, JI (m-nitrophenyl) iodonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, JI (m-nitrophenyl) iodonium perfluoro benzene sulfonate, [0040]Methoxypheny phenyliodonium nonafluorobutane sulfonate, Methoxypheny phenyliodonium trifluoro methanesulfonate, Methoxypheny phenyliodonium perfluoroctanesulfonate, Methoxypheny phenyliodonium pyrene sulfonate, methoxypheny phenyliodonium dodecylbenzene sulfonate, Methoxypheny phenyliodonium p-toluene sulfonate, Methoxypheny phenyliodonium benzene sulfonate, methoxypheny phenyliodonium 10-camphor sulfonate, Methoxypheny phenyliodonium octane sulfonate, methoxypheny phenyliodonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, Methoxypheny phenyliodonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, methoxypheny phenyliodonium perfluoro benzene sulfonate, [0041]JI (p-chlorophenyl) iodonium nonafluorobutane sulfonate, JI (p-chlorophenyl) iodonium trifluoro methanesulfonate, JI (p-chlorophenyl) iodonium perfluoroctanesulfonate, JI (p-chlorophenyl) iodonium pyrene sulfonate, JI (p-chlorophenyl) iodonium dodecylbenzene sulfonate, JI (p-chlorophenyl) iodonium p-toluene sulfonate, JI (p-chlorophenyl) iodonium benzene sulfonate, JI (p-chlorophenyl) iodonium 10-camphor sulfonate, JI (p-chlorophenyl) iodonium octane sulfonate, JI (p-chlorophenyl) iodonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, JI (p-chlorophenyl) iodonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, JI (p-chlorophenyl) iodonium perfluoro benzene sulfonate, [0042]JI (p-trifluoro methylphenyl) iodonium nonafluorobutane sulfonate, JI (p-trifluoro methylphenyl) iodonium trifluoro methanesulfonate, JI (p-trifluoro methylphenyl) iodonium perfluoroctanesulfonate, JI (p-trifluoro methylphenyl) iodonium pyrene sulfonate, JI (p-trifluoro methylphenyl) iodonium dodecylbenzene sulfonate, JI (p-trifluoro methylphenyl) iodonium benzene sulfonate, JI (p-trifluoro methylphenyl) iodonium p-toluene sulfonate, JI (p-trifluoro methylphenyl) iodonium 10-camphor sulfonate, JI (p-trifluoro methylphenyl) iodonium octane sulfonate, JI (p-trifluoro methylphenyl) iodonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, JI (p-trifluoro methylphenyl) iodonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, JI (p-trifluoro methylphenyl) iodonium perfluoro benzene sulfonate, [0043]Dinaphthyl iodonium nonafluorobutane sulfonate, dinaphthyl

iodonium trifluoro methanesulfonate, Dinaphthyl iodonium perfluorooctanesulfonate, dinaphthyl iodonium pyrene sulfonate, Dinaphthyl iodonium dodecylbenzene sulfonate, dinaphthyl iodonium p-toluene sulfonate, Dinaphthyl iodonium benzene sulfonate, dinaphthyl iodonium 10-camphor sulfonate, Dinaphthyl iodonium octane sulfonate, dinaphthyl iodonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, dinaphthyl iodonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, dinaphthyl YODONIUMUPA fluorobenzene sulfonate, [0044]Biphenylene iodonium nonafluorobutane sulfonate, biphenylene iodonium trifluoro methanesulfonate, Biphenylene iodonium perfluorooctanesulfonate, biphenylene iodonium pyrene sulfonate, Biphenylene iodonium dodecylbenzene sulfonate, biphenylene iodonium p-toluene sulfonate, Biphenylene iodonium benzene sulfonate, biphenylene iodonium 10-camphor sulfonate, Biphenylene iodonium octane sulfonate, biphenylene iodonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, biphenylene iodonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, biphenylene YODONIUMUPA fluorobenzene sulfonate, [0045]2-KUROROBIFENIREN iodonium nonafluorobutane sulfonate, 2-KUROROBIFENIREN iodonium trifluoro methanesulfonate, 2-chloro biphenylene iodonium perfluorooctanesulfonate, 2-chloro biphenylene iodonium dodecylbenzene sulfonate, 2-chloro biphenylene iodonium p-toluene sulfonate, 2-KUROROBIFENIREN iodonium benzene sulfonate, 2-chloro biphenylene iodonium 10-camphor sulfonate, 2-KUROROBIFENIREN iodonium octane sulfonate, 2-chloro biphenylene iodonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, 2-chloro biphenylene YODONIUMUPA fluorobenzene sulfonate, [0046]Triphenylsulfonium nonafluorobutane sulfonate, triphenylsulfonium trifluoro methanesulfonate, Triphenylsulfonium perfluorooctanesulfonate, triphenylsulfonium pyrene sulfonate, Triphenylsulfonium dodecylbenzene sulfonate, triphenylsulfonium p-toluene sulfonate, Triphenylsulfonium benzene sulfonate, triphenylsulfonium 10-camphor sulfonate, Triphenylsulfonium octane sulfonate, triphenylsulfonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, Triphenylsulfonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, triphenylsulfonium naphthalene sulfonate, triphenylsulfonium perfluoro benzene sulfonate, [0047]4-t-butylphenyl diphenyl sulfonium nonafluorobutane sulfonate, 4-t-butylphenyl diphenyl sulfonium trifluoro methanesulfonate, 4-t-butylphenyl diphenyl sulfonium perfluorooctanesulfonate, 4-t-butylphenyl diphenyl sulfonium pyrene sulfonate, 4-t-butylphenyl diphenyl sulfonium dodecylbenzene sulfonate, 4-t-butylphenyl diphenyl sulfonium p-toluene sulfonate, 4-t-butylphenyl diphenyl sulfonium benzene sulfonate, 4-t-butylphenyl diphenyl sulfonium 10-camphor sulfonate,

4-t-butylphenyl diphenyl sulfonium octane sulfonate, 4-t-butylphenyl diphenyl sulfonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, 4-t-butylphenyl diphenyl sulfonium 4-trifluoromethanebenzene sulfonate, 4-t-butylphenyl diphenyl SURUHONIUMUPA fluorobenzene sulfonate, [0048]4-t-butoxyphenyldiphenyl sulfonium trifluoro methanesulfonate, 4-t-butoxyphenyldiphenyl sulfonium nonafluorobutane sulfonate, 4-t-butoxyphenyldiphenyl sulfonium perfluorooctanesulfonate, 4-t-butoxyphenyldiphenyl sulfonium pyrene sulfonate, 4-t-butoxyphenyldiphenyl sulfonium p-toluene sulfonate, 4-t-butoxyphenyldiphenyl sulfonium benzene sulfonate, 4-t-butoxyphenyldiphenyl sulfonium 10-camphor sulfonate, 4-t-butoxyphenyldiphenyl sulfonium octane sulfonate, 4-t-butoxyphenyldiphenyl sulfonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, 4-t-butoxyphenyldiphenyl sulfonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, 4-t-butoxyphenyldiphenyl SURUHONIUMUPA fluorobenzene sulfonate, [0049]4-hydroxyphenyl diphenyl sulfonium trifluoro methanesulfonate, 4-hydroxyphenyl diphenyl sulfonium nonafluorobutane sulfonate, 4-hydroxyphenyl diphenyl sulfonium perfluorooctanesulfonate, 4-hydroxyphenyl diphenyl sulfonium pyrene sulfonate, 4-hydroxyphenyl diphenyl sulfonium p-toluene sulfonate, 4-hydroxyphenyl diphenyl sulfonium benzene sulfonate, 4-hydroxyphenyl diphenyl sulfonium 10-camphor sulfonate, 4-hydroxyphenyl diphenyl sulfonium octane sulfonate, 4-hydroxyphenyl diphenyl sulfonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, 4-hydroxyphenyl diphenyl sulfonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, perfluoro benzene sulfonate, [0050]Tori (p-methoxyphenyl) sulfonium nonafluorobutane sulfonate, Tori (p-methoxyphenyl) sulfonium trifluoro methanesulfonate, Tori (p-methoxyphenyl) sulfonium perfluorooctanesulfonate, Tori (p-methoxyphenyl) sulfonium pyrene sulfonate, Tori (p-methoxyphenyl) sulfonium p-toluene sulfonate, Tori (p-methoxyphenyl) sulfonium benzene sulfonate, Tori (p-methoxyphenyl) sulfonium 10-camphor sulfonate, Tori (p-methoxyphenyl) sulfonium octane sulfonate, Tori (p-methoxyphenyl) sulfonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, Tori (p-methoxyphenyl) sulfonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, Tori (p-methoxyphenyl) sulfonium perfluoro benzene sulfonate, [0051]JI (methoxyphenyl) and p-tolyl sulfonium nonafluorobutane sulfonate, JI (methoxyphenyl) and p-tolyl sulfonium trifluoro methanesulfonate, JI (methoxyphenyl) and p-tolyl sulfonium perfluorooctanesulfonate, JI (methoxyphenyl) and p-tolyl sulfonium pyrene sulfonate, JI (methoxyphenyl) and p-tolyl sulfonium sulfonate, JI (methoxyphenyl) and p-tolyl sulfonium benzene sulfonate, JI (methoxyphenyl) and p-tolyl sulfonium 10-camphor sulfonate, JI (methoxyphenyl) and p-tolyl sulfonium octane sulfonate, JI (methoxyphenyl) and p-tolyl sulfonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, JI

(methoxyphenyl) and p-tolyl sulfonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, JI (methoxyphenyl) and p-tolyl SURUHONIUMUPA fluorobenzene sulfonate, [0052]Phenyl tetramethylene sulfonium nonafluorobutane sulfonate, Phenyl tetramethylene sulfonium trifluoro methanesulfonate, Phenyl tetramethylene sulfonium perfluorooctanesulfonate, Phenyl tetramethylene sulfonium pyrene sulfonate, phenyl tetramethylene sulfonium p-toluene sulfonate, Phenyl tetramethylene sulfonium benzene sulfonate, phenyl tetramethylene sulfonium 10-camphor sulfonate, Phenyl tetramethylene sulfonium octane sulfonate, phenyl tetramethylene sulfonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, Phenyl tetramethylene sulfonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, phenyl tetramethylene sulfonium perfluoro benzene sulfonate, [0053]p-hydroxyphenyl tetramethylene sulfonium nonafluorobutane sulfonate, p-hydroxyphenyl tetramethylene sulfonium trifluoro methanesulfonate, p-hydroxyphenyl tetramethylene sulfonium perfluorooctanesulfonate, p-hydroxyphenyl tetramethylene sulfonium pyrene sulfonate, p-hydroxyphenyl tetramethylene sulfonium p-toluene sulfonate, p-hydroxyphenyl tetramethylene sulfonium benzene sulfonate, p-hydroxyphenyl tetramethylene sulfonium 10-camphor sulfonate, p-hydroxyphenyl tetramethylene sulfonium octane sulfonate, p-hydroxyphenyl tetramethylene sulfonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, p-hydroxyphenyl tetramethylene sulfonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, p-hydroxyphenyl tetramethylene sulfonium perfluoro benzene sulfonate, [0054]Phenyl biphenylene sulfonium nonafluorobutane sulfonate, Phenyl biphenylene sulfonium trifluoro methanesulfonate, Phenyl biphenylene sulfonium perfluorooctanesulfonate, Phenyl biphenylene sulfonium PIRENSURUHONETO, phenyl biphenylene sulfonium p-toluene sulfonate, FENIRUBIFENIREN sulfonium BENZENSURUHONETO, phenyl biphenylene sulfonium 10-camphor sulfonate, FENIRUBIFENIREN sulfonium OKUTANSURUHONETO, phenyl biphenylene sulfonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, Phenyl biphenylene sulfonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, phenyl biphenylene SURUHONIUMUPA fluorobenzene sulfonate, [0055](4-phenylthiophenyl) – diphenyl sulfonium nonafluorobutane sulfonate, (4-phenylthiophenyl) – diphenyl sulfonium trifluoro methanesulfonate, (4-phenylthiophenyl) – diphenyl sulfonium perfluorooctanesulfonate, (4-phenylthiophenyl) – diphenyl sulfonium pyrene sulfonate, (4-phenylthiophenyl) – diphenyl sulfonium p-toluene sulfonate, (4-phenylthiophenyl) – diphenyl sulfonium benzene sulfonate, (4-phenylthiophenyl) – diphenyl sulfonium 10-camphor sulfonate, (4-phenylthiophenyl) – diphenyl sulfonium octane sulfonate, (4-phenylthiophenyl) – diphenyl sulfonium 2-trifluoromethyl benzene sulfonate,

(4-phenylthiophenyl) ~ diphenyl sulfonium 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, diphenyl (4-phenylthiophenyl) SURUHONIUMUPA fluorobenzene sulfonate, [0056]4,4'-bis(diphenylsulfonylophenyl)SURUFIDOJI nonafluorobutane sulfonate, 4,4'-bis(diphenylsulfonylophenyl)sulfide JITORI fluoro methanesulfonate, 4,4'-bis(diphenylsulfonylophenyl)SURUFIDOJI perfluorooctanesulfonate, 4,4'-bis(diphenylsulfonylophenyl)sulfide JIPIREN sulfonate, 4,4'-bis(diphenylsulfonylophenyl)SURUFIDOJI p-toluene sulfonate, 4,4'-bis(diphenylsulfonylophenyl)sulfide dibenzene sulfonate, 4,4'-bis(diphenylsulfonylophenyl)SURUFIDOJI 10-camphor sulfonate, 4,4'-bis(diphenylsulfonylophenyl)sulfide dioctane sulfonate, 4,4'-bis(diphenylsulfonylophenyl)SURUFIDOJI 2-trifluoromethyl benzene sulfonate, 4,4'-bis(diphenylsulfonylophenyl)SURUFIDOJI 4-trifluoromethyl benzene sulfonate, 4,4'-bis(diphenylsulfonylophenyl)sulfide JIPA fluorobenzene sulfonate, ** can be mentioned.

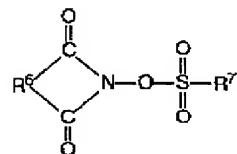
[0057]** Sulfone compounds : as sulfone compounds, a beta-keto sulfone, beta-sulfonylsulfones, these alpha-diazo compounds, etc. can be mentioned, for example. As an example of sulfone compounds, a phenacyl phenylsulfone, a mesityl phenacyl sulfone, bis(phenyl sulfonyl)methane, 4-trisphenacyl sulfone, etc. can be mentioned.

[0058]** Sulfonic acid ester compound : as a sulfonic acid ester compound, alkyl-sulfonic-acid ester, halo alkyl-sulfonic-acid ester, aryl sulfone acid ester, imino sulfonate, etc. can be mentioned, for example. As an example of a sulfonic acid ester compound, Benzoin tosylate, pyrogalloltrifluoro methanesulfonate, Pyrogallol tris nonafluorobutane sulfonate, pyrogallol methanesulfonic acid triester, Nitrobenzyl 9,10-diethoxyanthracen-2-sulfonate, alpha-methylolbenzoin tosylate, alpha-methylolbenzoin octane sulfonate, alpha-methylolbenzoin trifluoro methanesulfonate, alpha-methylolbenzoin dodecyl sulfonate, etc. can be mentioned.

[0059]** Sulfonimide compound : as a sulfonimide compound, it is a following formula (8), for example.

[0060]

[Formula 5]



(among a formula, R⁶ shows the divalent basis of an alkylene group, an allylene group, an ARUKO xylene group, etc., and R⁷ shows univalent bases, such as an alkyl group, an aryl group, a halogenation alkyl group, and a halogenation aryl group.) — the compound expressed can be mentioned.

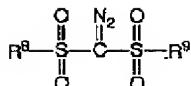
[0061] As an example of a sulfonimide compound, N-(trifluoromethylsulfonyloxy)succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)phthalimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) diphenylmaleimide, The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2, 3-dicarboxyimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) naphthylimide, N-(10-camphor sulfonyloxy) succinimide, N-(10-camphor sulfonyloxy) phthalimide, N-(10-camphor sulfonyloxy) diphenylmaleimide, the N-(10-camphor sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, The N-(10-camphor sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, N-(10-camphor sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxyimide, N-(10-camphor sulfonyloxy) naphthylimide, [0062] N-(octane sulfonyloxy) succinimide, N-(octane sulfonyloxy) phthalimide, N-(octane sulfonyloxy) diphenylmaleimide, the N-(octane sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, The N-(octane sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, N-(octane sulfonyloxy) naphthylimide, N-(p-toluenesulfonyloxy) succinimide, N-(p-toluenesulfonyloxy) phthalimide, N-(p-toluenesulfonyloxy) diphenylmaleimide, N-(p-toluenesulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyimide, the N-(p-toluenesulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, N-(p-toluenesulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxyimide, N-(p-toluenesulfonyloxy) naphthylimide, [0063] N-(2-trifluoromethyl benzene sulfonyloxy) succinimide, N-(2-trifluoromethyl benzene sulfonyloxy) phthalimide, N-(2-trifluoromethyl benzene sulfonyloxy) diphenylmaleimide, The N-(2-trifluoromethyl benzene sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, The N-(2-trifluoromethyl benzene sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, N-(2-trifluoromethyl benzene sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2, 3-dicarboxyimide, N-(2-trifluoromethyl benzene sulfonyloxy) naphthylimide, N-(4-trifluoromethyl benzene sulfonyloxy) succinimide, N-(4-trifluoromethyl benzene sulfonyloxy) phthalimide, N-(4-trifluoromethyl benzene sulfonyloxy) diphenylmaleimide, The N-(4-trifluoromethyl benzene sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, The N-(4-trifluoromethyl benzene

sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, N-(4-trifluoromethyl benzene sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxyimide, N-(4-trifluoromethyl benzene sulfonyloxy) naphthylimide, [0064]N-(perfluoro benzene sulfonyloxy) succinimide, N-(perfluoro benzene sulfonyloxy) phthalimide, N-(perfluoro benzene sulfonyloxy) diphenylmaleimide, The N-(perfluoro benzene sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, The N-(perfluoro benzene sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, N-(perfluoro benzene sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxyimide, N-(perfluoro benzene sulfonyloxy) naphthylimide, [0065]N-(naphthalene sulfonyloxy) succinimide, N-(naphthalene sulfonyloxy) phthalimide, N-(naphthalene sulfonyloxy) diphenylmaleimide, the N-(naphthalene sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, The N-(naphthalene sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, N-(naphthalene sulfonyloxy) naphthylimide, N-(nonafluorobutyl sulfonyloxy) succinimide, N-(nonafluorobutyl sulfonyloxy) phthalimide, N-(nonafluorobutyl sulfonyloxy) diphenylmaleimide, N-(nonafluorobutyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, the N-(nonafluorobutyl sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, N-(nonafluorobutyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxyimide, N-(nonafluorobutyl sulfonyloxy) naphthylimide [0066]N-(perfluoro octane sulfonyloxy) succinimide, N-(perfluoro octane sulfonyloxy) phthalimide, N-(perfluoro octane sulfonyloxy) diphenylmaleimide, The N-(perfluoro octane sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, The N-(perfluoro octane sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, N-(perfluoro octane sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxyimide, An N-(perfluoro octane sulfonyloxy) naphthylimide N-(benzene sulfonyloxy) succinimide, N-(benzene sulfonyloxy) phthalimide, N-(benzene sulfonyloxy) diphenylmaleimide, N-(benzene sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, the N-(benzene sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2, 3-dicarboxyimide, N-(benzene sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxyimide, N-(benzene sulfonyloxy) naphthylimide, etc. can be mentioned.

[0067]** Diazomethane compound : as a diazomethane compound, it is a following formula (9), for example.

[0068]

[Formula 6]



(among a formula, R⁸ and R⁹ may be mutually the same, or may differ from each other, and show univalent bases, such as an alkyl group, an aryl group, a halogenation alkyl group, and a halogenation aryl group.) — the compound expressed can be mentioned.

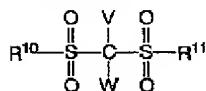
[0069] As an example of a diazomethane compound,

bis(trifluoromethylsulfonyl)diazomethane, Bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane, bis(phenyl sulfonyl)diazomethane, Bis(p-tosyl)diazomethane, bis(2,4-dimethylbenzenesulfonyl)diazomethane, Methylsulfonyl p-tosyl diazomethane, bis(p-t-butylphenyl sulfonyl)diazomethane, Bis(p-chlorobenzenesulfonyl)diazomethane, cyclohexylsulfonyl p-tosyl diazomethane, 1-cyclohexylsulfonyl 1-(1,1-dimethylethyl sulfonyl) diazomethane, Bis(1,1-dimethylethyl sulfonyl)diazomethane, bis(1-methylethyl sulfonyl)diazomethane, Bis(3 and 3-dimethyl- 1, 5-dioxa spiro[5, 5] dodecane-8-sulfonyl)diazomethane, bis(1, 4-dioxa spiro[4, 5] decane- 7-sulfonyl)diazomethane, etc. can be mentioned.

[0070]** Disulfonyl methane compound : as a disulfonyl methane compound, it is a following formula (10), for example.

[0071]

[Formula 7]



[0072] [R¹⁰ and R¹¹ among a formula, It may be the same to mutual, or may differ in it, and Univalent straight chain shape or branched state aliphatic hydrocarbon group, Other univalent organic groups which have a cycloalkyl group, an aryl group, an aralkyl group, or a hetero atom are shown, and V and W, It may be the same to mutual, or may differ in it, and other univalent organic groups which have an aryl group, a hydrogen atom, univalent straight chain shape, a branched state aliphatic hydrocarbon group, or a hetero atom are shown, And the monocycle or many rings to which either [at least] V or W is an aryl group, or V and W connect mutually and have at least one unsaturated bond are formed, or the basis as which V and W connect mutually and are expressed in the formula 8 is formed.]

[0073]

[Formula 8]



[0074]however — V — ' — and — W — ' — mutual — being the same — even when — it may differ — and — two or more — existing — V — ' — and — W — ' — respectively — being the same — even when — it may differ. V' and W' which were combined with a carbon atom which shows a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, or an aralkyl group, or is the same or is different connect mutually, carbon monocycle structure is formed, and n is an integer of 2-10.

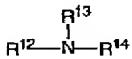
[0075]Said acid generator is independent or two or more sorts can be used for it together. In this invention, the amount of acid generator used is 0.5 – 15 weight section more preferably 0.1 to 20 weight section per (A) copolymer 100 weight section.

[0076]In acid diffusion controlling agent this invention, it is preferred to blend an acid diffusion controlling agent which has the operation which controls further a diffusion phenomenon in a resist tunic of acid produced from an acid generator by exposure, and inhibits a chemical reaction in a non exposure area which is not preferred. While the storage stability of a constituent improves and resolution improves as resist by using such an acid diffusion controlling agent, line width change of a resist pattern by change of PED can be suppressed, and it becomes what was extremely excellent in process stability. As an acid diffusion controlling agent, a nitrogen-containing organic compound from which basicity does not change with exposure or heat-treatment in a formation process of a resist pattern is preferred.

[0077]As such a nitrogen-containing organic compound, it is a following formula (12), for example.

[0078]

[Formula 9]



[0079][R¹², R¹³, and R¹⁴ among a formula, It may be the same to mutual, or may differ in it, and a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, or an aralkyl group (hydrogen atoms, such as an alkyl group, an aryl group, and an aralkyl group, include the case where it is replaced by functional groups, such as a hydroxy group, for example) is shown.]

[0080]The compound (henceforth "nitrogen-containing compound (I)") come out of

and expressed, the diamino compound which has two nitrogen atoms in the same intramolecular. (it is hereafter called "nitrogen-containing compound (II)".) -- a diamino polymer (henceforth "nitrogen-containing compound (III)"), an amide group content compound, an urea compound, a nitrogen-containing heterocyclic compound, etc. which have three or more nitrogen atoms can be mentioned.

[0081]As nitrogen-containing compound (I), for example n-hexylamine, n-heptyl amine, Monoalkyl amines, such as n-octyl amine, n-nonyl amine, and n-decyl amine; Di-n-butylamine, Di-n-pentylamine, di-n-hexylamine, di-n-heptyl amine, Dialkyl amines, such as di-n-octyl amine, di-n-nonyl amine, and di-n-decyl amine; Triethylamine, Tri-n-propylamine, tri-n-butylamine, tri-n-pentylamine, Tri-n-hexylamine, tri-n-heptyl amine, tri-n-octyl amine, Trialkylamine, such as tri-n-nonyl amine and tri-n-decyl amine; Aniline, Aromatic amine, such as N-methylaniline, N,N-dimethylaniline, 2-methylaniline, 3-methylaniline, 4-methylaniline, 4-nitroaniline, diphenylamine, a triphenylamine, and 1-naphthylamine, etc. can be mentioned.

[0082]As nitrogen-containing compound (II), for example Ethylenediamine, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, N,N,N',N'-tetrakis (2-hydroxypropyl) ethylenediamine, A tetramethylenediamine, hexamethylenediamine, 4,4'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenyl ether, 4,4'-diaminobenzophenone, 4,4'-diaminodiphenylamine, 2,2'-bis(4-aminophenyl)propane, 2-(3-aminophenyl)-2-(4-aminophenyl) propane, 2-(4-aminophenyl)-2-(3-hydroxyphenyl) propane, 2-(4-aminophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl) propane, 1,4-bis[1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene, 1,3-bis[1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene, etc. can be mentioned. As nitrogen-containing compound (III), a polymer of polyethyleneimine, polyallylamine, and dimethylaminoethyl acrylamide, etc. can be mentioned, for example.

[0083]As said amide group content compound, for example A formamide, N-methylformamide, N,N-dimethylformamide, an acetamide, N-methylacetamide, N,N-dimethylacetamide, propionamide, benzamide, a pyrrolidone, N-methyl pyrrolidone, etc. can be mentioned. As said urea compound, urea, methyl urea, 1, and 1-dimethylurea, 1, 3-dimethylurea, 1, 1 and 3, 3-tetramethyl urea, 1, 3-diphenyl urea, tributyl thiourea, etc. can be mentioned, for example.

[0084]As said nitrogen-containing heterocyclic compound, for example Imidazole, benzimidazole, 4-methyl imidazole, 4-methyl-2-phenylimidazole, Imidazole derivatives, such as 2-phenylbenzimidazole; Pyridine, 2-methylpyridine, 4-methylpyridine,

2-ethylpyridine, 4-ethylpyridine, 2-phenylpyridine, 4-phenylpyridine, N-methyl-4-phenylpyridine, nicotine, Pyridines, such as nicotinic acid, nicotinamide, quinoline, 8-oxyquinoline, and an acridine, etc. Pyrazine, a pyrazole, pyridazine, kino ZARIN, a puffer, pyrrolidine, piperidine, morpholine, 4-methylmorpholine, a piperazine, a 1,4-dimethylpiperazine, 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane, etc. can be mentioned. Nitrogen-containing compound (I), a nitrogen-containing heterocyclic compound, etc. are preferred among these nitrogen-containing organic compounds. Especially in nitrogen-containing compound (I), trialkylamine is preferred, and pyridines are preferred especially in a nitrogen-containing heterocyclic compound.

[0085] Said acid diffusion controlling agent is independent, or can use two or more sorts together. 15 or less weight sections of loadings of an acid diffusion controlling agent are 0.005 – 5 weight section still more preferably 0.001 to 10 weight section more preferably per (A) copolymer 100 weight section. In this case, when loadings of an acid diffusion controlling agent exceed 15 weight sections, there is a tendency for the development nature of sensitivity as resist or an exposure part to fall. There is a possibility that pattern shape and size fidelity as resist may fall [loadings of an acid diffusion controlling agent] by less than 0.001 weight sections depending on a process condition.

[0086] A surface-active agent in which an operation which improves the spreading nature of a constituent, striae SHON, development nature as resist, etc. is shown can be blended with a radiation-sensitive resin composition of other additive agent this inventions. As such a surface-active agent, polyoxyethylene lauryl ether, Polyoxyethylene stearylether, polyoxyethylene oleylether, Polyoxyethylene octylphenol ether, polyoxyethylene nonyl phenol ether, Can mention a polyethylene-glycol JIRAU rate, polyethylene-glycol distearate, etc., and as a commercial item, For example, EFUTOPPUEF301, EF303, EF352 (made by a toe KEMUPU rhoda shoes company), Megger fax F171, F173 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), Fluorad FC430, FC431 (made by Sumitomo 3M), Asahi guard AG710, the Sir chlorofluocarbon S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 (made by Asahi Glass Co., Ltd.), KP341 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), poly flow No.75, No.95 (product made from Kyoeisha Chemicals), etc. can be mentioned.

[0087] Loadings of a surface-active agent are below the amount part of duplexs preferably per (A) copolymer 100 weight section. Energy of radiation can be absorbed, the energy can be transmitted to an acid generator, an operation which makes a generated amount of acid increase by that cause can be shown in a radiation-sensitive resin composition of this invention, and a sensitizer which has the

effect of raising sensitivity of appearance of resist can be blended with it.

[0088]Benzophenones, roses bengal, anthracene, etc. can be mentioned as an example of a desirable sensitizer. Loadings of a sensitizer are usually 50 or less weight sections per (A) copolymer 100 weight section. By blending a color and/or paints, a latent image of an exposure part can be made to be able to visualize, influence of halation at the time of exposure can be eased, and an adhesive property with a substrate can be further improved by blending a bonding assistant. Antihalation agents, such as 4-hydroxy-4'-methyl CULCON, a shape improving agent, preservation stabilizer, a defoaming agent, etc. can also be blended as other additive agents.

[0089]A radiation-sensitive resin composition of solvent this invention is prepared as a constituent solution by filtering with a filter with an aperture of about 0.2 micrometer, after concentration of total solids dissolves in a solvent uniformly preferably one to 50% of the weight on the occasion of the use, for example so that it may become 5 to 40% of the weight.

[0090]As a solvent used for preparation of said constituent solution, For example, ethylene glycol monomethyl ether acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, Ethylene glycol monoalkyl ether acetate, such as ethylene glycol mono-n-propyl ether acetate and ethylene glycol mono-n-butyl ether acetate; Propylene glycol monomethyl ether, Propylene glycol monoethyl ether, propylene glycol mono-n-propyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, such as propylene glycol mono-n-butyl ether; Propylene glycol wood ether, Propylene glycol diethylether, propylene glycol di-n-propyl ether, Propylene glycol dialkyl ether, such as propylene glycol di-n-butyl ether; Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol mono-n-propyl ether acetate, Propylene glycol monoalkyl ether acetate, such as propylene glycol mono-n-butyl ether acetate; Methyl lactate, Lactate, such as ethyl lactate, lactic acid n-propyl, and lactic acid i-propyl; Formic acid n-amyl, Formic acid i-amyl, ethyl acetate, n-propyl acetate, acetic acid i-propyl, N-butyl acetate, acetic acid i-butyl, n-amyl acetate, acetic acid i-amyl, Aliphatic-carboxylic-acid ester species, such as propionic acid i-propyl, propionic acid n-butyl, and propionic acid i-butyl; Hydroxyethyl acetate, 2-hydroxy-2-methylpropionic acid ethyl, 2-hydroxy-3-methylbutyric acid methyl, Methoxy ethyl acetate and ethoxyethyl acetate, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxymethyl propionate, 3-ethoxyethyl propionate, 3-methoxy butyl acetate, Other ester species, such as 3-methyl-3-methoxy butyl acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl propionate, 3-methyl-3-methoxybutyl butyrate, methyl acetoacetate, ethyl acetoacetate, methyl pyruvate, and ethyl pyruvate;

Toluene, Aromatic hydrocarbon, such as xylene; Methyl ethyl ketone, methyl propyl ketone, Methyl butyl ketone, 2-heptanone, 3-heptanone, 4-heptanone, Ketone, such as cyclohexanone; lactone, such as amide;gamma-BUCHIRORAKUN, such as N-methylformamide, N,N-dimethylformamide, N-methylacetamide, N,N-dimethylacetamide, and N-methyl pyrrolidone, can be mentioned. These solvents are independent or two or more sorts can be used for them together.

[0091]When forming a resist pattern from a radiation-sensitive resin composition of formation this invention of a resist pattern, As it mentioned above, a prepared constituent solution by proper application means, such as spin coating, flow casting spreading, and roll coating. For example, after forming a resist tunic and heat-treating at temperature of 70 ** – about 160 ** beforehand by a case by applying on substrates, such as a silicon wafer and a wafer covered with aluminum (henceforth "prebake"), it exposes via a predetermined mask pattern. As radiation used in that case, charged particle beams, such as X-rays, such as far ultraviolet rays, such as an ArF excimer laser (wavelength of 193 nm) and a KrF excimer laser (wavelength of 248 nm), and a synchrotron radiation line, and an electron beam, are used, choosing them suitably, corresponding to a kind of acid generator. Exposing conditions, such as a light exposure, are suitably selected according to a combination presentation of a radiation-sensitive resin composition, a kind of each additive agent, etc. In this invention, in order to be stabilized and to form a highly precise minute pattern, it is preferred to perform heat-treatment (henceforth "after-exposure bake") 30 seconds or more at temperature of 70–160 ** after exposure. In this case, there is a possibility that dispersion in sensitivity according [temperature of after-exposure bake] to a kind of substrate at less than 70 ** may spread.

[0092]Then, 15–30 ** of predetermined resist patterns are made to form for 15 to 100 seconds preferably for 10–50 ** and 10 to 200 seconds with an alkali developing solution by developing negatives preferably especially on 20–25 ** and conditions for 15 to 90 seconds. As said alkali developing solution, for example Alkali metal hydroxide, an ammonia solution, Mono-, di- or tri-alkylamine, mono-, di-, or tri-alkanolamines. Heterocyclic amine, tetra alkylammonium hydroxide, Kolin, Alkaline compounds, such as 1,8-diazabicyclo [5.4.0]-7-undecene and 1,5-diazabicyclo [4.3.0]-5-nonene. Usually, an alkaline aqueous solution which dissolved one to 5% of the weight preferably one to 10% of the weight so that it might become 1 to 3% of the weight of concentration preferably especially is used. To a developing solution which consists of said alkaline aqueous solution, water soluble organic solvents and surface-active agents, such as methanol and ethanol, can also be added suitably, for example. Since

influence of a basic impurity etc. which are contained in an environmental atmosphere is prevented when forming a resist pattern, a protective film can also be provided on a resist tunic.

[0093]

[Example] Hereafter, an example is given and an embodiment of the invention is described still more concretely. However, this invention is not restrained at all by these examples.

[0094] After mixing each ingredient shown in the Examples 1-10 and comparative example 1 table 1 (however, a part is based on weight.) and considering it as a homogeneous solution, it filtered with the membrane filter made from Teflon with the aperture of 0.2 micrometer, and the constituent solution was prepared. Subsequently, after carrying out spin coating of the class product solution on a silicon wafer, bake before exposure (PB) was performed in the temperature and time which are shown in Table 2, and the resist tunic of 0.5 micrometer of thickness was formed. The KrF excimer laser irradiation equipment by NIKON CORP. (trade name NSR-2205 EX12A) was used for this resist tunic, via the mask pattern, the light exposure was changed and the KrF excimer laser (wavelength of 248 nm) was exposed. After-exposure bake (PEB) was performed after exposure in the temperature and time which are shown in Table 2. Subsequently, after developing negatives using tetramethylammonium hydroxide solution, with water, it washed for 30 seconds, it dried, and the resist pattern was made to form. The evaluation result of each example and a comparative example is shown in Table 3. Here, measurement of M_w and M_w/M_n and evaluation of each resist were carried out, and evaluation of resist was carried out in the following way.

[0095] M_w and the GPC column by M_w/M_n TOSOH CORP. (two G2000H _{XL}) It measured by flow/of 1.0 ml using one G3000H _{XL} and one G4000H _{XL} by the gel permeation chromatography (GPC) which makes monodisperse polystyrene a standard by an analysis condition with an elution solvent tetrahydrofuran and a column temperature [C] of 40 degrees.

[0096] When a line and space pattern (1L1S) with a sensitivity design line width of 0.22 micrometer was formed, the light exposure formed in the line width of 1 to 1 was made into the optimum light exposure, and this optimum light exposure estimated it. When a line and space pattern (1L1S) with a resolution design line width of 0.22 micrometer was formed, the lower limit (micrometer) of the resist pattern resolved when it exposes by an optimum light exposure was made into resolution.

[0097] When a line and space pattern (1L1S) with a standing wave design line width of

0.22 micrometer was formed, the line width (Lsw: refer to drawing 1) between Yamatani of the backlash (standing wave) which happens by interference of the light formed in a side attachment wall was measured with the scanning electron microscope, and the following standard estimated.

0.02 >= Lsw : Fitness 0.02 < Lsw : Defect [0098] After lengthening the sample exposed by the optimum light exposure at the time of developing negatives by performing PEB immediately after PED stability exposure for 2 hours and placing it into the chamber which controlled the ammonia concentration in atmosphere to 5 ppb, negatives are developed by performing PEB, When a line and space pattern (1L1S) with a design line width of 0.22 micrometer was formed, the line width (Ltop) of the pattern upper part was measured with the scanning electron microscope, and the following standard estimated.

0.22x0.85 < Ltop < 0.22x1.1: Good 0.22x0.85 >= Ltop : It becomes thin and poor 0.22x1.1 <= Ltop : It grows fat and poor [0099] Each ingredient used by each example and a comparative example is as follows.

(A) Copolymer with copolymer A-1:4-hydroxystyrene / 2-methyl-2-adamanthyl acrylate (copolymerization ratio =75/25:Mw=14000)

A-2: A copolymer with 4-hydroxystyrene / 2-methyl-2-adamanthyl acrylate / styrene (copolymerization ratio =75/15/10:Mw=32000)

A-3: A copolymer with 4-hydroxystyrene / 2-methyl-2-adamanthyl acrylate / p-t-butoxystyrene (copolymerization ratio =70/10/20:Mw=15000)

A-4: A copolymer with 4-hydroxystyrene / 2-methyl-2-adamanthyl acrylate / t-butyl acrylate (copolymerization ratio =70/10/20:Mw=13000)

A-5: A copolymer with 4-hydroxystyrene / 2-methyl-2-adamanthyl acrylate / p-t-butoxystyrene / 2,5-dimethyl- 2, and 5-hexanediol diacrylate (copolymerization ratio =80/5/15/3:Mw=33000)

A-6: copolymer (copolymerization ratio =80/5/15/3:Mw=31000) with 4-hydroxystyrene / 2-methyl-2-adamanthyl acrylate / t-butyl acrylate / 2,5-dimethyl- 2, and 5-hexanediol diacrylate

A-7: A copolymer with 4-hydroxystyrene / 2-methyl-2-adamanthyl acrylate / 4-(1-ethoxyethoxy) styrene (copolymerization ratio =70/10/20)

A-8: A copolymer with 4-hydroxystyrene / styrene / t-butyl acrylate (copolymerization ratio =60/20/20:Mw=13000)

[0100](B) acid generator B-1: — triphenylsulfonium trifluoro methanesulfonate B-2:N — a - (trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyimide B-3:screw. Iodonium 10-camphor sulfonate B-4: (4-t-butylphenyl)

Bis(4-t-butylphenyl)iodonium nonafluoro-n-butane sulfonate B-5: bis(1,4-dioxa spiro[4.5] decane- 7-sulfonyl)diazomethane [0101] (C) Acid diffusion controlling agent C-1: N, N, N', N'-tetrakis. (2-hydroxypropyl) Ethylenediamine C-2: 2-phenylbenzimidazole C-3: trioctylamine C-4: triethanolamine C-5: 4-phenylpyridine (D) solvent D-1: -- the ethyl lactate D-2: -- ethyl-3-ethoxy propionate D-3: propylene-glycol-monomethyl-ether acetate D-4: -- methyl amyl ketone [0102]

[Table 1]

	酸解離性基含有樹脂(A) (部)	酸発生剤(B) (部)	酸拡散制御剤(C) (部)	溶剤(D) (部)
実施例1	A-1(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-1(0.2)	D-1(400) D-2(150)
実施例2	A-2(100)	B-2(10.0)	C-2(0.1)	D-1(400) D-3(150)
実施例3	A-3(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-3(0.3)	D-1(400) D-2(150)
実施例4	A-4(100)	B-1(3.0)	C-3(0.1)	D-1(400) D-4(150)
実施例5	A-5(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-1(0.2)	D-1(400) D-2(150)
実施例6	A-5(100)	B-2(10.0)	C-2(0.1)	D-1(400) D-3(150)
実施例7	A-6(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-1(0.2)	D-1(400) D-4(150)
実施例8	A-6(100)	B-2(10.0) B-3(2.0)	C-2(0.1)	D-1(400) D-3(150)
実施例9	A-7(100)	B-1(1.0) B-5(7.0)	C-4(0.1) C-5(0.05)	D-1(400) D-4(150)
比較例1	A-8(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-1(0.2)	D-1(400) D-2(150)

[0103]

[Table 2]

	P 曝		PEB 温度(°C)	時間(秒)
	温度(°C)	時間(秒)		
実施例1	140	90	KrF エキシマレーザー(*1)	130 90
実施例2	130	90	同上	110 90
実施例3	120	90	同上	130 60
実施例4	140	90	同上	140 90
実施例5	140	60	同上	140 90
実施例6	130	60	同上	130 90
実施例7	130	90	同上	130 90
実施例8	130	90	同上	90 90
実施例9	90	90	同上	110 90
比較例1	140	90	同上	140 90

(*1)(株)ニコン製KrFエキシマステッパー NSR-2205EX12A (NA=0.55)を使用

[0104]

[Table 3]

	感度	解像度 (μ m)	定在波の影響	PED安定性
実施例1	26mJ/cm ²	0.20	良好	良好
実施例2	31mJ/cm ²	0.18	良好	良好
実施例3	33mJ/cm ²	0.20	良好	良好
実施例4	27mJ/cm ²	0.18	良好	良好
実施例5	29mJ/cm ²	0.18	良好	良好
実施例6	30mJ/cm ²	0.18	良好	良好
実施例7	29mJ/cm ²	0.18	良好	良好
実施例8	32mJ/cm ²	0.18	良好	良好
実施例9	28mJ/cm ²	0.18	良好	良好
比較例1	36mJ/cm ²	0.22	不良	太り不良

[0105]

[Effect of the Invention] A resist pattern does not produce change of line width by PED, or the radiation-sensitive resin composition of this invention does not become T mold configuration. And a radiation-sensitive resin composition useful as outstanding chemical amplification type resist which becomes applicable also in pattern size overly detailed for the reason is provided, without being influenced by the standing wave by the reflection from a substrate. Therefore, the radiation-sensitive resin composition of this invention can be used very conveniently as chemical amplification type resist for semiconductor devices expected that minuteness making will advance further from now on.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-166478
(P2001-166478A)

(43)公開日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 L 25/18		C 0 8 L 25/18	4 J 0 0 2
33/06		33/06	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全18頁)

(21)出願番号 特願平11-344910

(22)出願日 平成11年12月3日 (1999.12.3)

(71)出願人 000004178
ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(72)発明者 西村 幸生
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 小林 英一
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(74)代理人 100080609
弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

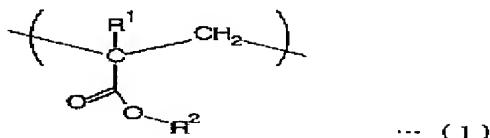
(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 露光後の加熱処理までの引き置き時間 (P E D) により、レジストパターンが線幅の変化を生じたり T型形状になったりすることがなく、且つ基板からの反射による定在波の影響も無く、超微細なパターンサイズにおいても適用可能となる優れた化学增幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 下記式 (1)

【化1】



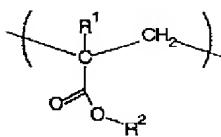
ここで、R¹は水素原子またはメチル基でありそしてR²は3級炭素原子を有し且つ酸脱離性である炭素数1-1以上の脂環式アルキル基である、で表される繰返し単位およびヒドロキシスチレン類に由来する繰返し単位を含有してなる共重合体並びに (B) 感放射線性酸発生剤を含有する感放射線性樹脂組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記式 (1)

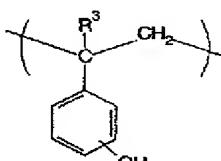
【化1】



… (1)

ここで、R¹は水素原子またはメチル基でありそしてR²は3級炭素原子を有し且つ酸脱離性である炭素数11以上の脂環式アルキル基である、で表される繰返し単位および下記式 (2)

【化2】



… (2)

ここでR³は水素原子またはメチル基である、で表される繰返し単位を含有してなる共重合体並びに (B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、特にKrFおよびArFエキシマレーザー等に代表される遠紫外線のほか、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線の如き各種の放射線を用いる微細加工に有用な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】KrFエキシマレーザー等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線に適したレジストとして、放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を発生する感放射線性酸発生剤を使用し、その酸の触媒作用によりレジストの感度を向上させた「化学增幅型レジスト」が提案されている。従来、このような化学增幅型レジストに特有の問題として、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間(以下、「PED」という。)により、レジストパターンの線幅が変化したりあるいはT型形状になったりするなどの点が指摘されていたが、近年に至り、ヒドロキシスチレン系繰返し単位、(メタ)アクリル酸t-ブチルからなる繰返し単位および露光後のアルカリ現像液に対する重合体の溶解性を低下させる繰返し単位からなる重合体を用いた化学增幅型感放射線性樹脂組成物(特開平7-209868号公報参照)を始めとして、デバイス製造への適用に耐え得る化学增幅型レジストが種々提案されてきた。しかしながら、現在のデバイスの微細化に伴い

2

化学増幅型レジストにおいて一般的に使用されている脱保護基(t-ブチル保護基等)では十分なコントラストを発現することができず、今以上に微細なパターンサイズのデバイス製造に適用することが困難となってきた。

【0003】

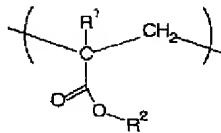
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術における前記状況に鑑み、PEDによりレジストパターンが線幅の変化を生じたりT型形状になったりすることなく、且つ基板からの反射による定在波の影響も無く、超微細なパターンサイズにおいても適用可能となる優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、KrFおよびArFエキシマレーザー等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線の如き各種の放射線に対して、高感度(低露光エネルギー量)であり、かつ解像性能に優れた感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、(A) 下記式 (1)

【0005】

【化3】

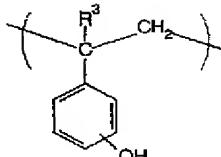


… (1)

【0006】ここで、R¹は水素原子またはメチル基でありそしてR²は3級炭素原子を有し且つ酸脱離性である炭素数11以上の脂環式アルキル基である、で表される繰返し単位および下記式 (2)

【0007】

【化4】



… (2)

ここでR³は水素原子またはメチル基である、

【0008】で表される繰返し単位を含有してなる共重合体並びに (B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。

(A) 共重合体

本発明における(A)成分は、前記繰返し単位(1)および前記繰り返し単位(2)を含有する共重合体(以下、「(A)共重合体」という。)からなる。繰返し単位(1)を表す式(1)において、R²の3級炭素原子

を有し且つ酸脱離性である炭素数11以上の脂環式アルキル基としては、例えば、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、2-n-プロピル-2-アダマンチル基、2-イソプロピル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル基、2-エチル-2-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル基等を挙げができる。中でも2-アルキル-2-アダマンチル基が好ましい。

【0010】R²としては、特に、2-メチル-2-アダマンチル基が好ましい。上記脂環式アルキル基は、感放射線性酸発生剤から生成される酸により脱離しうる性質を持つ必要があり、脱離したとき、脱離部分の構造が平面構造を取ることが好ましい。(A)共重合体中の繰り返し単位(1)の含有量は、好ましくは60重量%以下、より好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは5~45重量%である。繰り返し単位(2)を表す式(2)としては、特に、p-ヒドロキシスチレン等に由来する単位が好ましい。

【0011】(A)共重合体中の繰り返し単位(2)の含有量は、好ましくは30重量%以上、より好ましくは40重量%以上、さらに好ましくは45~90重量%である。(A)共重合体において、繰り返し単位(1)および繰り返し単位(2)は、それぞれ単独でまたは2種以上が存在することができる。(A)共重合体は、繰り返し単位(1)、繰り返し単位(2)以外の繰り返し単位(以下、「他の繰り返し単位」という)を1種以上有することもできる。

【0012】他の繰り返し単位を与える単量体としては、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン、p-メトキシスチレン、o-t-ブロキシスチレン、m-t-ブロキシスチレン、p-t-ブロキシスチレン等のビニル芳香族化合物；p-(1-メトキシエトキシ)スチレン、p-(1-エトキシエトキシ)スチレン、p-(1-n-ブロキシエトキシ)スチレン、p-(1-n-ブロキシエトキシ)スチレン、p-(1-t-ブロキシエトキシ)スチレン、p-(1-t-ブロキシエトキシ)スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシエトキシ)スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシエトキシ)スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)スチレン、p-(1-ベンジルオキシエトキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)エトキシ}スチレン、

【0013】p-(1-メトキシプロポキシ)スチレン、p-(1-エトキシプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ブロキシプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ブロキシプロポキシ)スチレン、p-(1-n-

ーブロキシプロポキシ)スチレン、p-(1-t-ブロキシプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシプロポキシ)スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシプロポキシ)スチレン、p-(1-ベンジルオキシプロポキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)プロポキシ}スチレン、p-(1-メトキシブロキシ)スチレン、p-(1-エトキシブロキシ)スチレン、p-(1-n-ブロキシブロキシ)スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシブロキシ)スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシブロキシ)スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシブロキシ)スチレン、p-(1-ベンジルオキシブロキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)ブロキシ}スチレン、
10
【0014】p-(1-メトキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-エトキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ブロキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-i-ブロキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ブロキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-t-ブロキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-ベンジルオキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)2-メチルプロポキシ}スチレン、
20
【0015】p-(1-メトキシペンチルオキシ)スチレン、p-(1-エトキシペンチルオキシ)スチレン、p-(1-n-ブロキシペンチルオキシ)スチレン、p-(1-i-ブロキシペンチルオキシ)スチレン、p-(1-n-ブロキシペンチルオキシ)スチレン、p-(1-t-ブロキシペンチルオキシ)スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシペンチルオキシ)スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシペンチルオキシ)スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシペンチルオキシ)スチレン、p-(1-ベンジルオキシペンチルオキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)2-メチルプロポキシ}スチレン、
30
【0016】p-(1-メトキシ-2,2-ジメチルブロキシ)スチレン、p-(1-エトキシ-2,2-ジメチルブロキシ)スチレン、p-(1-n-ブロキシ-2,2-ジメチルブロキシ)スチレン、p-(1-n-

ン、p-(1-メチル-1-n-ペンチルオキシ-2,2-ジメチルプロポキシ)スチレン、p-(1-メチル-1-n-ヘキシルオキシ-2,2-ジメチルプロポキシ)スチレン、p-(1-メチル-1-シクロヘキシルオキシ-2,2-ジメチルプロポキシ)スチレン、p-(1-メチル-1-シクロヘキシルオキシ-2,2-ジメチルプロポキシ)スチレン、p-(1-メチル-1-ベンジルオキシ-2,2-ジメチルプロポキシ)スチレン、p-{1-メチル-1-(1'-ナフチルメトキシ)-2,2-ジメチルプロポキシ}スチレン、

【0022】メトキシカルボニルオキシスチレン、エトキシカルボニルオキシスチレン、n-ブロピルオキシカルボニルオキシスチレン、i-ブロピルオキシカルボニルオキシスチレン、n-ブトキシカルボニルオキシスチレン、i-ブトキシカルボニルオキシスチレン、シクロヘキシカルボニルオキシカルボニルオキシスチレン、メトキシカルボニルメトキシスチレン、エトキシカルボニルメトキシスチレン、n-ブロピルオキシカルボニルメトキシスチレン、i-ブロピルオキシカルボニルメトキシスチレン、n-ブトキシカルボニルメトキシスチレン、i-ブトキシカルボニルメトキシスチレン、シクロヘキシカルボニルメトキシスチレン、

【0023】(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸あるいはこれらの酸無水物類；前記不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、n-ブロピルエステル、i-ブロピルエステル、n-ブチルエステル、i-ブチルエステル、s e c-ブチルエステル、t-ブチルエステル、n-アミルエステル、n-ヘキシルエステル、シクロヘキシルエステル、2-ヒドロキシエチルエステル、2-ヒドロキシプロピルエステル、3-ヒドロキシプロピルエステル、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルエステル、ベンジルエステル、イソボロニルエステル、トリシクロデカニルエステル、1-アダマンチルエステル等のエステル類；(メタ)アクリロニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル類；

【0024】(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド類；マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド類；ビシクロ

【2.2.1】ヘプト-2-エン(ノルボルネン)、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、ジシクロペンタジエン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]ジ

デセンなどの脂環式骨格を有する化合物；(メタ)アリルアルコール等の不飽和アルコール類や、N-ビニルアニリン、ビニルピリジン類、N-ビニル-ε-カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール等を挙げることができる。

【0025】これらの単官能性単量体のうち、スチレン、p-t-ブトキシスチレン、t-ブチル(メタ)アクリレート、p-(1-メトキシエトキシ)スチレン、p-(1-エトキシエトキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)エトキシ}スチレン、p-(1-メチル-1-メトキシエトキシ)スチレン、p-(1-メトキシプロポキシ)スチレン、p-(1-エトキシプロポキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)プロポキシ}スチレン、p-(1-ベンジルオキシプロポキシ)スチレン、等が好ましい。(A)共重合体における他の繰り返し単位の含有量は、好ましくは40重量%以下、より好ましくは5~35重量%である。

【0026】また、上記(A)共重合体は、これら繰り返し単位とは別に、他の繰り返し単位として分子中に2個以上の重合性不飽和基を有する多官能性単量体を1種以上含有することができる。分子中に2個以上の重合性不飽和基を有する多官能性単量体としては、例えば、2価以上の多価アルコール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール等の分子中に2個以上の水酸基を有する化合物と(メタ)アクリル酸とのエステル類；エポキシ樹脂に代表される分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物と(メタ)アクリル酸との付加物類；分子中に2個以上のアミノ基を有する化合物と(メタ)アクリル酸との縮合物類等を挙げることができ、具体的には、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリシクロデカジメタノールジ(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミドのほか、ビスフェノールAのエチレングリコール付加物あるいはプロピルグリコール付加物のジ(メタ)アクリレート等の(ポリ)アルキレングリコール(誘導体)ジ(メタ)アクリレート類、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸二

付加物等のエポキシ(メタ)アクリレート類等を挙げることができる。

【0027】これらの多官能性单量体のうち、特に、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシルエーテルの(メタ)アクリル酸二付加物等が好ましい。他の繰返し単位を与える单量体として、多官能性单量体を用いることにより、(A)共重合体中に適度の架橋構造を導入して、重合体分子鎖の運動性を低下させ、それにより熱変形を抑制して、耐熱性などを改良することができる。また、多官能性单量体により導入される架橋構造が酸解離性を有する場合は、直鎖状樹脂の場合や架橋構造が酸解離性をもたない場合と比べて、露光による分子量低下が大きくなり、露光部と未露光部との現像液に対する溶解速度差が増大する結果、解像度をより向上させることもできる。多官能性单量体の(A)共重合体中の含有量は、好ましくは10重量%以下、より好ましくは1~7重量%である。

【0028】(A)共重合体は、例えば下記(イ)~(ハ)等の方法により製造することが出来る。

(イ)アセトキシスチレン類と繰り返し単位(1)とを、場合により他の繰り返し単位に対応する单量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適宜に選定して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法により共重合したのち、塩基性触媒を用いて、共重合体中のアセチル基を選択的に加水分解および/または加溶媒分解して製造する方法。

【0029】(ロ)t-ブロトキシスチレン類と繰り返し単位(1)とを、場合により他の繰り返し単位に対応する单量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適宜に選定して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法により共重合したり、リビングアニオン重合したのち、酸性触媒を用いて、共重合体中のt-ブチル基を全体的にまたは選択的に加水分解および/または加溶媒分解して製造する方法。

【0030】(ハ)繰り返し単位(1)と繰り返し単位(2)とを、場合により他の繰り返し単位に対応する单量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適宜に選定して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法によりを製造する方法。

【0031】(A)共重合体のゲルバーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「M_w」という。)は、次のとおりである。多官能性单量体による架橋構造をもたない(A)共重合体のM_wは、好ましくは、1,000~100,000、より好ましくは3,000~40,000

0、さらに好ましくは3,000~30,000である。この場合、共重合体(A)のM_wが1,000未満であると、レジストとしての感度および耐熱性が低下する傾向があり、一方100,000を超えると、現像液に対する溶解性が低下する傾向がある。

【0032】多官能性单量体による架橋構造をもたない(A)共重合体のM_wとゲルバーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「M_n」という。)との比(M_w/M_n)

10は、好ましくは1.0~5.0、より好ましくは1.0~4.0、さらに好ましくは1.0~3.0である。また、多官能性单量体による架橋構造を有する(A)共重合体のM_wは、好ましくは3,000~500,000、より好ましくは5,000~400,000、さらに好ましくは8,000~300,000である。この場合、(A)共重合体のM_wが3,000未満であると、レジストとしての感度および耐熱性が低下する傾向があり、一方500,000を超えると、レジストとしての現像性を低下させ、現像欠陥を促進する傾向がある。多官能性单量体による架橋構造を有する(A)共重合体のM_w/M_nは、好ましくは1.5~20.0、より好ましくは1.5~15.0である。

【0033】(B)感放射線性酸発生剤

本発明において使用される(B)感放射線性酸発生剤

(以下、「酸発生剤」という。)は、露光により酸を発生する化合物からなる。このような酸発生剤としては、①オニウム塩、②スルホン化合物、③スルホン酸エステル化合物、④スルホンイミド化合物、⑤ジスルフオニルジアゾメタン化合物、⑥ジスルフオニルメタン化合物等を挙げることができる。これらの酸発生剤の例を以下に示す。

【0034】①オニウム塩：オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カシニアースルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムオクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベン

ゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムパフルオロベンゼンスルホネート。

【0035】ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタ
ンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロ
メタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフル
オロオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピ
レンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルペ
ンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トル
エンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンス
ルホネート、ジフェニルヨードニウム1,0-カンファー
スルホネート、ジフェニルヨードニウムオクタンスルホ
ネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチ
ルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-
トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル
ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0036】ジ (p-トルイル) ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジ (p-トルイル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ (p-トルイル) ヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジ (p-トルイル) ヨードニウムピレンスルホネート、ジ (p-トルイル) ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジ (p-トルイル) ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジ (p-トルイル) ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ (p-トルイル) ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジ (p-トルイル) ヨードニウムオクタンスルホネート、ジ (p-トルイル) ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ (p-トルイル) ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ (p-トルイル) ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0037】ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタансルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウム1,0-カソニアースルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムオクタンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0038】 p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、p-ニトロフェニ

ル・フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネット、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムパフルオロオクタンスルホネット、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムピレンスルホネット、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネット、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム10-カンファースルホネット、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネット、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネット、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムパフルオロベンゼンスルホネット、

【0039】ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニウムノ
ナフルオロブタンスルホネート、ジ(m-ニトロフェニ
ル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ

(m-ニトロフェニル) ヨードニウムパーグルオロオクタンスルホネート、ジ (m-ニトロフェニル) ヨードニウムピレンスルホネート、ジ (m-ニトロフェニル) ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジ (m-ニトロフェニル) ヨードニウム p-トルエンスルホネート、ジ (m-ニトロフェニル) ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ (m-ニトロフェニル) ヨードニウム 1-0-カソファースルホネート、ジ (m-ニトロフェニル) ヨードニウムオクタンスルホネート、ジ (m-ニトロフェニル) ヨードニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ (m-ニトロフェニル) ヨードニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ (m-ニトロフェニル) ヨードニウムパーグルオロベンゼンスルホネート、

【0040】メトキシフェニル・フェニルヨードニウム
ノナフルオロブタンスルホネート、メトキシフェニル・
フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネー
ト、メトキシフェニル・フェニルヨードニウムパーフル
オロオクタンスルホネート、メトキシフェニル・フェニ
ルヨードニウムピレンスルホネート、メトキシフェニル
・フェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネー
ト、メトキシフェニル・フェニルヨードニウムp-トル
エンスルホネート、メトキシフェニル・フェニルヨード
ニウムベンゼンスルホネート、メトキシフェニル・フェ
ニルヨードニウム10-カンファースルホネート、メト
キシフェニル・フェニルヨードニウムオクタンスルホネ
ート、メトキシフェニル・フェニルヨードニウム2-ト
リフルオロメチルベンゼンスルホネート、メトキシフェ
ニル・フェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベ
ンゼンスルホネート、メトキシフェニル・フェニルヨ
ードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0041】ジ(p-クロロフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジ(p-クロロフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ(p-クロロフェニル)ヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジ(p-クロロフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ジ(p-クロロフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジ(p-クロロフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジ(p-クロロフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ(p-クロロフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジ(p-クロロフェニル)ヨードニウムオクタンスルホネート、ジ(p-クロロフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(p-クロロフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(p-クロロフェニル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0042】ジ(p-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジ(p-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ(p-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジ(p-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムビレンスルホネート、ジ(p-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジ(p-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムトルエンスルホネート、ジ(p-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ(p-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウム10-カソファースルホネート、ジ(p-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムオクタンスルホネート、ジ(p-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(p-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(p-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0043】ジナフチルヨードニウムノナフルオロブタ
ンスルホネート、ジナフチルヨードニウムトリフルオロ
メタンスルホネート、ジナフチルヨードニウムパーフル
オロオクタンスルホネート、ジナフチルヨードニウムピ
レンスルホネート、ジナフチルヨードニウムデシルベ
ンゼンスルホネート、ジナフチルヨードニウムp-トル
エンスルホネート、ジナフチルヨードニウムベンゼンス
ルホネート、ジナフチルヨードニウム10-カンファー-
スルホネート、ジナフチルヨードニウムオクタンスルホ
ネート、ジナフチルヨードニウム2-トリフルオロメチ
ルベンゼンスルホネート、ジナフチルヨードニウム4-
トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジナフチ
ルヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0044】ビフェニレンヨードニウムノナフルオロブ
タンスルホネート、ビフェニレンヨードニウムトリフル
オロメタンスルホネート、ビフェニレンヨードニウムペ
ーフルオロオクタンスルホネート、ビフェニレンヨード
ニウムピレンスルホネート、ビフェニレンヨードニウム
ドデシルベンゼンスルホネート、ビフェニレンヨードニ
ウムp-トルエンスルホネート、ビフェニレンヨードニ
ウムベンゼンスルホネート、ビフェニレンヨードニウム
10-カンファースルホネート、ビフェニレンヨードニ
ウムオクタンスルホネート、ビフェニレンヨードニウム
2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビフェ
ニレンヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンス
ルホネート、ビフェニレンヨードニウムパーフルオロベ
ンゼンスルホネート、

【0045】2-クロロビフェニレンヨードニウムノナ
フルオロブタンスルホネート、2-クロロビフェニレン
ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-ク
ロロビフェニレンヨードニウムパーフルオロオクタンス
ルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウムピレ
ンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウム
ドデシルベンゼンスルホネート、2-クロロビフェニレ
ンヨードニウムp-トルエンスルホネート、2-クロロ
ビフェニレンヨードニウムベンゼンスルホネート、2-
クロロビフェニレンヨードニウム10-カンファースル
ホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウムオクタ
ンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウム
2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2-ク
ロロビフェニレンヨードニウム4-トリフルオロメチル
ベンゼンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨード
ニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0046】トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムペーフルオロオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムピレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムペーフルオロベンゼンスルホネート、

【0047】4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニ

スルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムp-トルエンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムp-トルエンスルホニウムベンゼンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム10-カソルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムオクタンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート。

【0054】フェニルビフェニレンスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムピレンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムp-トルエンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムベンゼンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウム10-カソルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムオクタンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート。

【0055】(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム10-カソルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムオクタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(4-フェニ

ルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

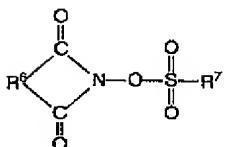
【0056】4,4'ービス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジノナフルオロブタンスルホネート、4,4'ービス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジトリフルオロメタンスルホネート、4,4'ービス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジピレンスルホネート、4,4'ービス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジp-トルエンスルホネート、4,4'ービス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジベンゼンスルホネート、4,4'ービス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ10-カソルホネート、4,4'ービス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジオクタンスルホネート、4,4'ービス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4,4'ービス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4,4'ービス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジパーフルオロベンゼンスルホネート、等を挙げることができる。

【0057】②スルホン化合物：スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

【0058】③スルホン酸エステル化合物：スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリリストリフルオロメタンスルホネート、ピロガロールトリスノナフルオロブタンスルホネート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、 α -メチロールベンゾイントシレート、 α -メチロールベンゾインオクタンスルホネート、 α -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 α -メチロールベンゾインドデシルスルホネート等を挙げることができる。

【0059】④スルホンイミド化合物：スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式(8)

【0060】
【化5】



(式中、R⁶はアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、R⁷はアルキル基、アリール基、ハログン置換アルキル基、ハログン置換アリール基等の1価の基を示す。)で表される化合物を挙げることができる。

【0061】スルホニイミド化合物の具体例としては、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ【2.2.1】ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ【2.2.1】ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ【2.2.1】ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（10-カソファースルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（10-カソファースルホニルオキシ）フタルイミド、N-（10-カソファースルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（10-カソファースルホニルオキシ）ビシクロ【2.2.1】ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（10-カソファースルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ【2.2.1】ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（10-カソファースルホニルオキシ）ナフチルイミド、
【0062】N-（オクタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（オクタンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（オクタンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（オクタンスルホニルオキシ）ビシクロ【2.2.1】ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（オクタンスルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ【2.2.1】ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（オクタンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（p-トルエンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（p-トルエンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（p-トルエンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（p-トルエンスルホニルオキシ）ビシクロ【2.2.1】ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（p-トルエン

スルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ【2.2.1】ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（p-トルエンスルホニルオキシ）ビシクロ【2.2.1】ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-（p-トルエンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、

【0063】N-（2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）フタルイミド、

10 N-（2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ【2.2.1】ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ【2.2.1】ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ【2.2.1】ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ【2.2.1】ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ【2.2.1】ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-（4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ【2.2.1】ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ【2.2.1】ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、

【0064】N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ【2.2.1】ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ【2.2.1】ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ【2.2.1】ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ【2.2.1】ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、

【0065】N-（ナフタレンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（ナフタレンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（ナフタレンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（ナフタレンスルホニルオキシ）

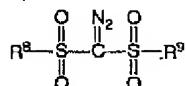
ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N- (ナフタレンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N- (ナフタレンスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N- (ナフタレンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N- (ノナフルオロブチルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (ノナフルオロブチルスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (ノナフルオロブチルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (ノナフルオロブチルスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N- (ノナフルオロブチルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N- (ノナフルオロブチルスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N- (ノナフルオロブチルスルホニルオキシ) ナフチルイミド

【0066】N- (ペーフルオロオクタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (ペーフルオロオクタンスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (ペーフルオロオクタンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (ペーフルオロオクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N- (ペーフルオロオクタンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N- (ペーフルオロオクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N- (ペーフルオロオクタンスルホニルオキシ) ナフチルイミドN- (ベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド等を挙げることができる。

【0067】⑤ジアゾメタン化合物：ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式 (9)

【0068】

【化6】



(式中、R⁸およびR⁹は、互いに同一でも異なってもよ

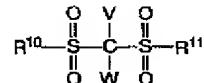
く、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。) で表される化合物を挙げることができる。

【0069】ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス (トリフルオロメチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2,4-ジメチルベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-クロロベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (3,3-ジメチル-1,5-ジオキサスピロ [5,5] ドデカ-8-ースルホニル) ジアゾメタン、ビス (1,4-ジオキサスピロ [4,5] デカ-7-ースルホニル) ジアゾメタン等を挙げることができる。

【0070】⑥ジスルフォニルメタン化合物：ジスルフォニルメタン化合物としては、例えば、下記式 (10)

【0071】

【化7】



【0072】【式中、R¹⁰およびR¹¹は、相互に同一でも異なってもよく、1価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、VおよびWは、相互に同一でも異なってもよく、アリール基、水素原子、1価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、かつVおよびWの少なくとも一方がアリール基であるか、あるいはVとWが相互に連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する單環または多環を形成しているか、あるいはVとWが相互に連結して式8で表される基を形成している。】

【0073】

【化8】



【0074】(但し、V'およびW'は相互に同一でも異なってもよく、かつ複数存在するV'およびW'はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいは同一のもしくは異なる

炭素原子に結合したV' とW' が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、nは2~10の整数である。)

【0075】前記酸発生剤は、単独でまたは2種以上を一緒に使用することができる。本発明において、酸発生剤の使用量は、(A) 共重合体100重量部当り、好ましくは、0.1~20重量部、より好ましくは0.5~15重量部である。

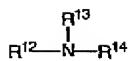
【0076】酸拡散制御剤

本発明においては、さらに、露光により酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして解像度が向上するとともに、PEDの変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

【0077】このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式(12)

【0078】

【化9】



【0079】[式中、R¹²、R¹³およびR¹⁴は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基(アルキル基、アリール基、アラルキル基等の水素原子が、例えば、ヒドロキシ基など、官能基で置換されている場合を含む)を示す。]

【0080】で表される化合物(以下、「含窒素化合物(I)」といふ。)、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(II)」といふ。)、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体(以下、「含窒素化合物(III)」といふ。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0081】含窒素化合物(I)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-ブロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリ

ン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。

【0082】含窒素化合物(II)としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。含窒素化合物(III)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリラミドの重合体等を挙げることができる。

【0083】前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオニンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリプチルチオウレア等を挙げることができる。

【0084】前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(I)、含窒素複素環化合物等が好ましい。また、含窒素化合物(I)の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素

複素環化合物の中では、ピリジン類が特に好ましい。

【0085】前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上と一緒に使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、(A)共重合体100重量部当り、好ましくは15重量部以下、より好ましくは0.001~10重量部、さらに好ましくは0.005~5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0086】他の添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、組成物の塗布性やストリエーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。このような界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等を挙げることができ、また市販品としては、例えば、エフトップEF301、EF303、EF352(トーケムプロダクツ社製)、メガファックスF171、F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)、KP341(信越化学工業(株)製)、ポリフローNo.75、No.95(共栄社化学(株)製)等を挙げることができる。

【0087】界面活性剤の配合量は、(A)共重合体100重量部当り、好ましくは2重量部以下である。また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加させる作用を示し、レジストの見掛けの感度を向上させる効果を有する増感剤を配合することができる。

【0088】好ましい増感剤の例としては、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類等を挙げることができる。増感剤の配合量は、(A)共重合体100重量部当り、通常、50重量部以下である。また、染料および/または顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性をさらに改善することができる。さらに、他の添加剤として、4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等のハレーション防止剤、形状改良剤、保存安定剤、消泡剤等を配合することもできる。

【0089】溶剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、全固形分の濃度が、例えば1~50重量%、好ましくは5~40重量%になるように、溶剤に均一に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することにより、組成物溶液として調製される。

【0090】前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ-n-ブロピルエーテル、プロピレングリコールジ-n-ブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブロピル、乳酸i-ブロピル等の乳酸エステル類；ぎ酸n-アミル、ぎ酸i-アミル、酢酸エチル、酢酸n-ブロピル、酢酸i-ブロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸n-アミル、酢酸i-アミル、プロピオン酸i-ブロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルブロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピルアセテート、3-メチル-3-メトキシプロピルアセテート、3-メチル-3-メトキシプロピルオネート、3-メチル-3-メトキシプロピルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルブロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサン等のケトン類；N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；

γ -ブチロラクン等のラクトン類を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を一緒に使用することができる。

【0091】レジストパターンの形成

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述したようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め70°C~160°C程度の温度で加熱処理（以下、「プレベーク」という。）を行ったのち、所定のマスクパターンを介して露光する。その際に使用される放射線としては、酸発生剤の種類に応じて、例えば、ArFエキシマレーザー（波長193nm）やKrFエキシマレーザー（波長248nm）等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線を適宜選択して使用する。また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。本発明においては、高精度の微細パターンを安定して形成するために、露光後に、70~160°Cの温度で30秒以上加熱処理（以下、「露光後ベーク」という。）を行なうことが好ましい。この場合、露光後ベークの温度が70°C未満では、基板の種類による感度のばらつきが広がるおそれがある。

【0092】その後、アルカリ現像液で10~50°C、10~200秒、好ましくは15~30°C、15~100秒、特に好ましくは20~25°C、15~90秒の条件で現像することにより所定のレジストパターンを形成させる。前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、モノー、ジーアルキルアミン類、モノー、ジーアルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1~10重量%、好ましくは1~5重量%、特に好ましくは1~3重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適宜添加することもできる。なお、レジストパターンの形成に際しては、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることができる。

【0093】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

【0094】実施例1~10および比較例1

表1（但し、部は重量に基づく。）に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2μmのテフロン製メンブレンフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。次いで、各組成物溶液を、シリコンウェハー上に回転塗布したのち、表2に示す温度と時間にて露光前ベーク（P B）を行って、膜厚0.5μmのレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、（株）ニコン製KrFエキシマレーザー照射装置（商品名NSR-2205EX12A）を用い、KrFエキシマレーザー（波長248nm）をマスクパターンを介し露光量を変えて露光した。露光後、表2に示す温度と時間にて露光後ベーク（P E B）を行った。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像したのち、水で30秒間洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成させた。各実施例および比較例の評価結果を、表3に示す。ここで、MwとMw/Mnの測定および各レジストの評価はレジストの評価は、下記の要領で実施した。

【0095】MwおよびMw/Mn

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40°Cの分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーキエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した。

【0096】感度

設計線幅0.22μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成したとき、1対1の線幅に形成する露光量を、最適露光量とし、この最適露光量で評価した。

解像度

設計線幅0.22μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成したとき、最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（μm）を解像度とした。

【0097】定在波

設計線幅0.22μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成したとき、側壁に形成される光の干渉により起るガタツキ（定在波）の山谷間の線幅（Lsw：図1参照）を走査型電子顕微鏡にて測定して、下記基準で評価した。

0.02 ≥ Lsw : 良好

0.02 < Lsw : 不良

【0098】PED安定性

露光直後にPEBを行って現像した場合の最適露光量で露光した試料を、雰囲気中のアンモニア濃度を5ppbに制御したチャンバー内に2時間引き置いたのち、PEBを行い、現像して、設計線幅0.22μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成したとき、パターン上部の線幅（Ltop）を走査型電子顕微鏡にて測定して、下記基準で評価した。

$0.22 \times 0.85 < L_{top} < 0.22 \times 1.1$: 良好
 $0.22 \times 0.85 \geq L_{top}$: 細り不良
 $0.22 \times 1.1 \leq L_{top}$: 太り不良

【0099】各実施例および比較例で用いた各成分は、下記の通りである。

(A) 共重合体

A-1 : 4-ヒドロキシスチレン/2-メチル-2-アダマンチルアクリレートとの共重合体 (共重合比=75/25 : Mw=14000)

A-2 : 4-ヒドロキシスチレン/2-メチル-2-アダマンチルアクリレート/スチレンとの共重合体 (共重合比=75/15/10 : Mw=32000)

A-3 : 4-ヒドロキシスチレン/2-メチル-2-アダマンチルアクリレート/p-t-ブチルアクリレートとの共重合体 (共重合比=70/10/20 : Mw=15000)

A-4 : 4-ヒドロキシスチレン/2-メチル-2-アダマンチルアクリレート/t-ブチルアクリレートとの共重合体 (共重合比=70/10/20 : Mw=13000)

A-5 : 4-ヒドロキシスチレン/2-メチル-2-アダマンチルアクリレート/p-t-ブチルアクリレート/2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジアクリレートとの共重合体 (共重合比=80/5/15/3 : Mw=33000)

A-6 : 4-ヒドロキシスチレン/2-メチル-2-アダマンチルアクリレート/t-ブチルアクリレート/2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジアクリレートとの共重合体 (共重合比=80/5/15/3 : Mw=31000)

A-7 : 4-ヒドロキシスチレン/2-メチル-2-アダマンチルアクリレート/4-(1-エトキシエトキシ)スチレンとの共重合体 (共重合比=70/10/20)

A-8 : 4-ヒドロキシスチレン/スチレン/t-ブチルアクリレートとの共重合体 (共重合比=60/20/20 : Mw=13000)

【0100】(B) 酸発生剤

B-1 : トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

B-2 : N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド

B-3 : ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カシファースルホネート

B-4 : ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート

B-5 : ビス(1,4-ジオキサスピロ[4.5]デカン-7-スルホニル)ジアゾメタン

【0101】(C) 酸拡散制御剤

C-1 : N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン

C-2 : 2-フェニルベンズイミダゾール

C-3 : トリオクチルアミン

C-4 : トリエタノールアミン

C-5 : 4-フェニルビリジン

(D) 溶剤

D-1 : 乳酸エチル

D-2 : エチル-3-エトキシプロピオネート

D-3 : プロピレンギリコールモノメチルエーテルアセテート

D-4 : メチルアミルケトン

【0102】

【表1】

	酸解離性基含有樹脂(A) (部)	酸発生剤(B) (部)	酸拡散制御剤(C) (部)	溶剤(D) (部)
実施例1	A-1(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-1(0.2)	D-1(400) D-2(150)
実施例2	A-2(100)	B-2(10.0)	C-2(0.1)	D-1(400) D-3(150)
実施例3	A-3(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-3(0.3)	D-1(400) D-2(150)
実施例4	A-4(100)	B-1(3.0)	C-3(0.1)	D-1(400) D-4(150)
実施例5	A-5(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-1(0.2)	D-1(400) D-2(150)
実施例6	A-5(100)	B-2(10.0)	C-2(0.1)	D-1(400) D-3(150)
実施例7	A-6(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-1(0.2)	D-1(400) D-4(150)
実施例8	A-6(100)	B-2(10.0) B-3(2.0)	C-2(0.1)	D-1(400) D-3(150)
実施例9	A-7(100)	B-1(1.0) B-5(7.0)	C-4(0.1) C-5(0.05)	D-1(400) D-4(150)
比較例1	A-8(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-1(0.2)	D-1(400) D-2(150)

	P B		露光光源	PEB	
	温度(°C)	時間(秒)		温度(°C)	時間(秒)
実施例1	140	90	KrF エキシマレーザー(*1)	130	90
実施例2	130	90	同上	110	90
実施例3	120	90	同上	130	60
実施例4	140	90	同上	140	90
実施例5	140	60	同上	140	90
実施例6	130	60	同上	130	90
実施例7	130	90	同上	130	90
実施例8	130	90	同上	90	90
実施例9	90	90	同上	110	90
比較例1	140	90	同上	140	90

(*1)(株)ニコン製KrFエキシマステッパー NSR-2205EX12A (NA=0.55)を使用

【0104】

【表3】

	感度	解像度 (μ m)	定在波の影響	PED安定性
実施例1	26mJ/cm ²	0.20	良好	良好
実施例2	31mJ/cm ²	0.18	良好	良好
実施例3	33mJ/cm ²	0.20	良好	良好
実施例4	27mJ/cm ²	0.18	良好	良好
実施例5	29mJ/cm ²	0.18	良好	良好
実施例6	30mJ/cm ²	0.18	良好	良好
実施例7	29mJ/cm ²	0.18	良好	良好
実施例8	32mJ/cm ²	0.18	良好	良好
実施例9	28mJ/cm ²	0.18	良好	良好
比較例1	36mJ/cm ²	0.22	不良	太り不良

【0105】

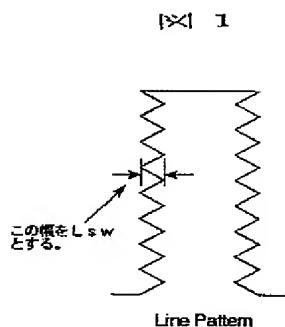
【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、PEDによりレジストパターンが線幅の変化を生じたりT型形状になったりすることなく、且つ基板からの反射による定在波の影響を受けずに、その為に超微細なパターンサイズにおいても適用可能となる優れた化学增幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供する。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後さ

らに微細化が進行すると予想される半導体デバイス用の化学增幅型レジストとして極めて好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ライン・アンド・スペースパターンの側壁に形成される光の干渉により起るガタツキの山谷間の線幅を示す模式図。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 塩谷 健夫
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
 エスアール株式会社内

(72)発明者 下川 努
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
 エスアール株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC04
 AC08 AD03 BE07 BE10 BF14
 BF15 CB14 CB52 FA12 FA17
 4J002 BC121 BG031 EB116 EN136
 EQ016 EU046 EV216 EV246
 EV256 EV296 EW176 GP03